

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ  
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ  
ЗА  
ШАГОМ**

**ТОМ 7  
ВЫПУСК**

**1**

**2026**

ИЗДАНИЕ  
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

# ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 7  
Выпуск 1

Ярославль 2026

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

## РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:	Д.Б. БЕРЕЗИН (акад. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)
Заместитель главного редактора:	И.Г. АБРАМОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)
Ответственный секретарь:	Ж.В. ЧИРКОВА (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)
Редакционная коллегия:	М.И. БАЗАНОВ (академик РАЕН, академик АИН им. А.М. Прохорова, д-р хим. наук, профессор, г. Иваново) А.Н. БЛАЗНОВ (д-р техн. наук, доц., г. Бийск) Н.А. БРАГИНА (д-р хим. наук, доц., г. Москва) Н.Е. ГАЛАНИН (д-р хим. наук, доц., г. Иваново) Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (член-корр. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль), М.В. КЛЮЕВ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново) А.В. КОЛОБОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.Д. КОТОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль) Е.Р. КОФАНОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) Н.Н. КРУК (д-р физ.-мат. наук, доц., г. Минск, Республика Беларусь) Е.А. КУРГАНОВА (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д-р хим. наук, г. Иваново). А.Е. ЛЕБЕДЕВ (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль) В.Е. МАЙЗЛИШ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново) Т.Е. НИКИФОРОВА (д-р хим. наук, доц., г. Иваново) Н.А. ПОЛИТАЕВА (академик МАНЭБ, д-р техн. наук, проф., г. Санкт-Петербург) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль) С.М. САФАРМАМАДОВ (д-р хим. наук, проф., г. Душанбе, Республика Таджикистан) М.Е. СОЛОВЬЕВ (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль), А.В. ТАРАСОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) М.Ю. ТАРШИС (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)
Редакторы:	Е.С. Макарова, Ж.В. Чиркова
Английский перевод:	Л.А. Тюкина
Компьютерная вёрстка:	А.С. Фролов
Корректор:	Е.С. Макарова
Учредитель и адрес редакции:	ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Зарегистрирован:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Периодичность:	4 раза в год
Форма:	цифровое издание
Подписка и распространение:	свободный доступ
Представитель редакции:	Абрамов Игорь Геннадьевич Телефон +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Представитель технической поддержки:	Фролов Александр Сергеевич frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY  
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

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

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 7  
Issue 1**

**Yaroslavl 2026**

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

## EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	Zh.V. CHIRKOVA (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Editorial Team:	M.I. BAZANOV (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Academician of the AIN named after A.M. Prokhorov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo) A.N. BLAZNOV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Biysk) N.A. BRAGINA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Moscow) N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) N.E. GALANIN (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAYKIN (Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl) M.V. KLYUEV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) E.R. KOFANOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. KOLOBOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.D. KOTOV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.N. KRUK (Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor, Minsk, Republic of Belarus) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Ivanovo) A.E. LEBEDEV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) T.E. NIKIFOROVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) N.A. POLITAYEVA (Academician of the International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (MANEB), Doctor of Technical Sciences, Prof., St. Petersburg) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.M. SAFARMAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Republic of Tajikistan) M.E. SOLOVIEV (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.Yu. TARSHIS (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
Editors:	E.S. Makarova, Zh.V. Chirkova
English translation:	L.A. Tyukina
Computer layout:	A.S. Frolov
Proofreader:	E.S. Makarova
Founder; editorial office address:	Yaroslavl State Technical University 150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



## СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- Ковалев Р.Ю.*  
8 Анализ молекулярной структуры электродных пеков и пеков связующих с помощью физико-химических методов
- Шубина А.А., Орлова Т.Н.*  
31 Комплекс лантана(III) с 8-оксихинолином: синтез, спектральные свойства и профиль биологической активности
- Немиров Д.Н., Овчинников К.Л.*  
43 Синтез 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона и анализ его биологической активности
- Маркин М.И., Соловьев М.Е., Соловьев В.В.*  
54 Влияние твердого углеродного остатка пиролиза шин на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков
- Леонтьев В.К., Кораблева О.Н.*  
66 Экспериментальное определение эффективности рекуперативных теплообменников
- Чиркова Ж.В., Карандеева А.С., Богданова Н.А., Макарушко Е.Н., Волков Е.В., Самородова М.В.*  
76 Синтез замещенных метил 2-оксо-4-арил-6-стирил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов
- Александрова Ю.Р., Кучеренко М.В., Шагина И.А., Савина Л.И., Бегунов Р.С., Зубишина А.А., Неганова М.Е.*  
84 *In silico* профилирование производных 3,4-дигидро-1Н-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазола: прогноз цитотоксических свойств и ADME-профиля



## СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- Kovalev R. Yu.*  
93 The physico-chemical analysis of the molecular structure of binding and electrode pitches
- Shubina A.A., Orlova T.N.*  
114 Lanthanum(III) complex with 8-oxyquinoline: synthesis, spectral properties, and biological activity profile
- Nemirov D.N., Ovchinnikov K.L.*  
125 Synthesis of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiochromene-5,10(5aH,10aH)-dione and analysis of its biological activity
- Markin M.I., Solovyov M.E., Solovyov V.V.*  
136 The effect of solid carbon residue from tyre pyrolysis on the properties of elastomeric compositions based on butadiene-nitrile rubbers
- Leontiev, V.K., Korableva, O.N.*  
147 Experimental determination of the efficiency of recuperative heat exchangers
- Chirkova Zh.V., Karandeeva A.S., Bogdanova N.A., Makarushko E.N., Volkov E.V., Samorodova M.V.*  
157 Synthesis of substituted methyl 2-oxo-4-aryl-6-styryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylates
- Aleksandrova Yu.R., Kucherenko M.V., Shagina I.A., Savina L.I., Begunov R.S., Zubishina A.A., Neganova M.E.*  
164 *In silico* profiling of 3,4-dihydro-1H-[1,4]oxazino[4,3-a]benzimidazole derivatives: prediction of cytotoxic properties and ADME profile



Обзорная статья

УДК 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-08-30

## АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПЕКОВ И ПЕКОВ СВЯЗУЮЩИХ С ПОМОЩЬЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

**Р.Ю. Ковалев**

Родион Юрьевич Ковалев, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник  
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН», 650991, Россия, Кемерово,  
Советский проспект, д. 18, kovaleviuhm@yandex.ru

---

### Ключевые слова:

каменноугольный пек,  
электродный пек, связующий  
пек, ИК-спектроскопия,  
ЭПР-спектроскопия,  
ЯМР-спектроскопия,  
термическая обработка пеков,  
мезофаза, термоокисление.

**Аннотация.** В данной статье проведен обзор работ по исследованию молекулярной структуры электродных пеков и пеков связующих физико-химическими методами анализа. Показано влияние модификаций на изменение молекулярной структуры пеков связующих с помощью ИК спектроскопии. Представлены результаты работ по определению состава полиароматической структуры пеков. Проведен сравнительный анализ результатов работ по определению структурно-группового состава каменноугольных и нефтяных пеков. Показаны физико-химические методы определения мезофазной структуры пеков.

---

### Для цитирования:

Ковалев Р.Ю. Анализ молекулярной структуры электродных пеков и пеков связующих с помощью физико-химических методов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 8-30.  
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Введение

В данной статье отображены физико-химические методы анализа для определения молекулярной структуры связующих пеков. В качестве связующих пеков в получении анодной массы применяют электродные пеки марок Б1 и В [1]. В работах [2-4] показана возможность получения электродного пека напрямую из угля методом термического растворения углей марок Г и ГЖ в антраценовой фракции (соотношение уголь/растворитель = 1/2).

В работах [5-7] экспериментально показана возможность применения пеков с повышенной  $T_p$  и высокоплавких пеков в качестве связующего в получении углеродных материалов. Например, в работе [5] показано, что смесь высокотемпературного пека и нефтяного кокса (в соотношении пек/кокс = 25/75), имела пластичность более 1000 кг·м и вязкость 600 кг·м, что выше чем при применении электродного пека в пекоксковой смеси (25/75), где пластичность 140 кг·м, а вязкость 40 кг·м.



В работе [8] показана возможность использования в качестве связующего пека с  $T_p = 103\text{ }^\circ\text{C}$  и модификаций на его основе. Пек с добавлением растворимой в хинолине, но не растворимой в толуоле  $\alpha_2$ -фракции пека, имел высокий выход кокса, а углеродный блок, полученный карбонизацией этого пека, имел высокий предел прочности при сжатии [8]. Углеродные материалы получали из пеков с температурами размягчения  $T_p = 209\text{ }^\circ\text{C}$  и  $124\text{ }^\circ\text{C}$  их смешиванием с пековыми дистиллятами при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , карбонизацией при  $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  и графитизацией при  $T = 2700\text{ }^\circ\text{C}$  [9].

Для определения молекулярной структуры пеков применяется метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, для установления состава полиароматических соединений пека (ПАУ) – хроматографический метод анализа, для исследования электронной структуры используется метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), для структурно-группового анализа – метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Актуальность работы связана с установлением влияния термической обработки или модификации пеков связующих на молекулярную структуру. Также установление влияния модификаций пеков связующих на их канцерогенную активность.

Особый интерес представляет исследование мезофазной структуры пека. Брукс и Тейлор [10, 11] установили (рис. 1), что мезофаза наблюдается при термическом превращении карбонизируемого пека.

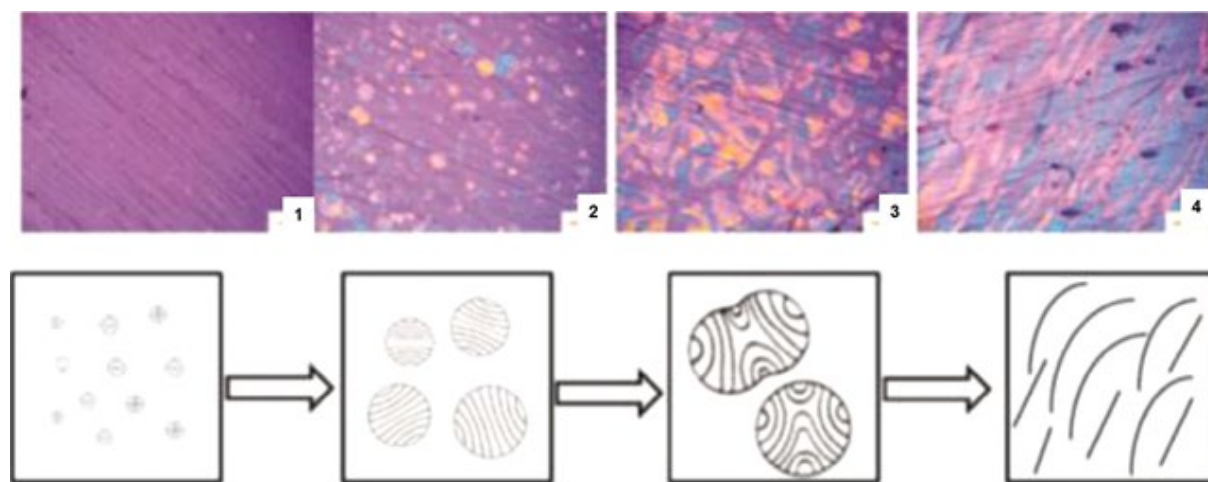


Рис. 1. Формирование и развитие объемной жидкокристаллической фазы в подходящих условиях [10-12]

Была предложена модель формирования мезофазы (рис. 1) в пеке из нафталина: (1) – генерация оптически анизотропных сфер в изотропной матрице, (2) – рост анизотропных сфер в изотропной матрице, (3) – слияние анизотропных сфер в изотропной матрице, и (4) – деформация и разрушение анизотропной слитной сферы с образованием объемной жидкокристаллической структуры [10-12]. Установлено, что углеродистая мезофаза выглядит как промежуточный продукт в процессе карбонизации путем полимеризации основных соединений в каменноугольном пеке [13, 14].

Для получения новых материалов на основе углерода требуется установление ее микроструктуры в том числе и мезофазной.



*Цели работы:* обобщение результатов по физико-химическим методам исследования молекулярной структуры и свойств связующих пеков. Рассмотрение физико-химических методов определения канцерогенной активности пеков связующих. Сравнительный анализ молекулярной структуры для мезофазных пеков.

### Основная часть

**1 Метод ИК-спектроскопии.** Методами ИК-спектроскопии исследовались молекулярные структуры альтернативных пеков из углей [2], связующего пека и выделенных из него фракций [8], модифицированных пеков в работах [15, 16], продуктов термоокисления в работе [21]. Рассматривалось влияние модификаций на интенсивность полос в ИК-спектре пеков [15, 16], а также влияние термоокисления и добавления антраценовой фракции на молекулярную структуру пеков в [21].

На рис. 2 представлены ИК-спектры каменноугольного пека, нефтяного пека и пека полученного методом термического растворения угля.

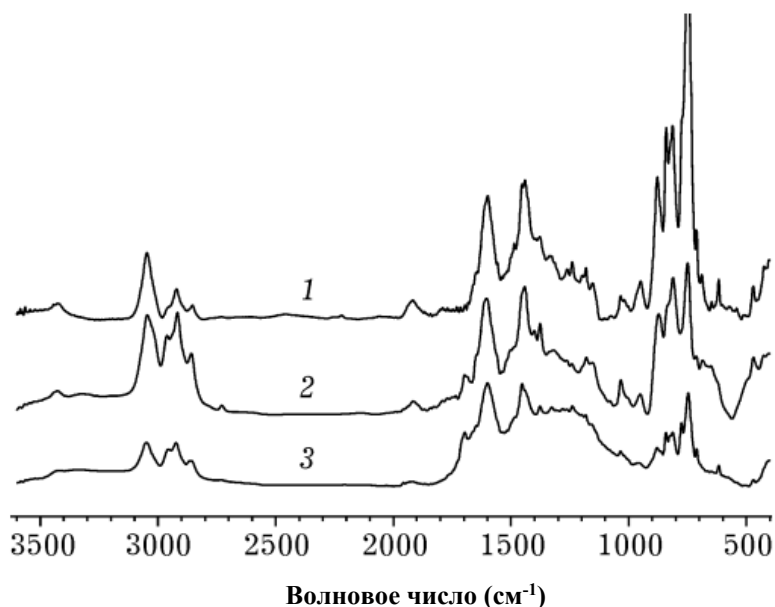


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – каменноугольного пека, 2 – нефтяного пека, 3 – пека, экстрагированного из угля [2].

Линии при  $2854\text{--}2923\text{ см}^{-1}$  и при  $1452\text{ см}^{-1}$  и  $1376\text{ см}^{-1}$  связаны с алифатическими соединениями С-Н [2]. Для пека, экстрагированного из угля, наблюдалась низкая интенсивность колебаний С-Н ( $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ) в ароматической структуре по сравнению с каменноугольным пеком [2]. Низкая интенсивность данных линий и определяет сниженное содержание ПАУ, что характеризует низкую канцерогенную активность пеков. Данный факт определяет перспективу экстрагирования пека из углей, как метода получения связующего с низкой канцерогенной активностью.

В работе [8] проводили анализ молекулярной структуры пека связующего с  $T_p = 103\text{ °C}$  и выделенных из него фракций.

Пек и выделенные из него фракции в основном состояли из ароматических колец, а также водородов, которые не были замещены алифатическими цепями. Во всех фракциях пека большинство линий наблюдалось в диапазоне от  $1700$  до  $700\text{ см}^{-1}$  [8].



Для  $\alpha_2$  фракции интенсивность линии  $1600\text{ см}^{-1}$  была намного больше, чем для других фракций пека [8]. Высокая интенсивность линий при  $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$  характерна для гексан-растворимой  $\gamma$ -фракции пека.

В работах [15, 16] для снижения канцерогенной активности пеков производили модификации исходного сырья. Для исследования изменения молекулярной структуры модификаций пеков использовался метод ИК-спектроскопии. На рис. 4 представлены ИК-спектры среднетемпературного пека и его модификаций йодом при нагревании в течении 12, 24 и 72 ч [10].

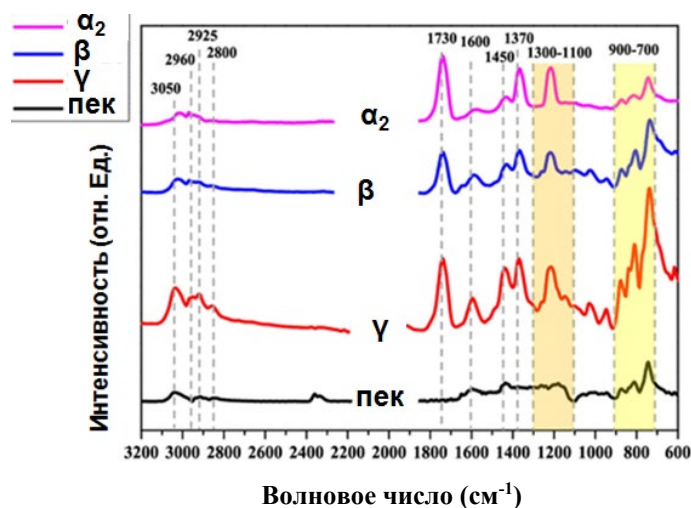


Рис. 3. ИК-спектры: пека связующего; гексан-растворимой фракции ( $\gamma$ ); нерастворимой в гексане, но растворимой в толуоле фракции ( $\beta$ ); нерастворимой в толуоле, но растворимой в хинолине фракции ( $\alpha_2$ ) [8].

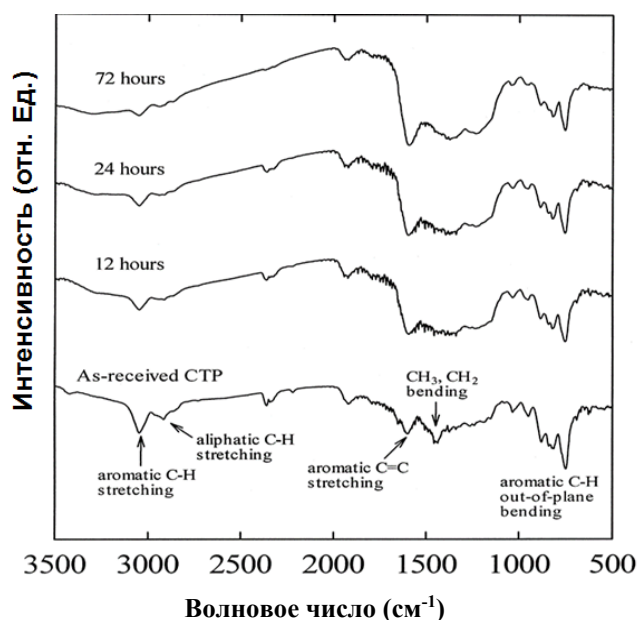
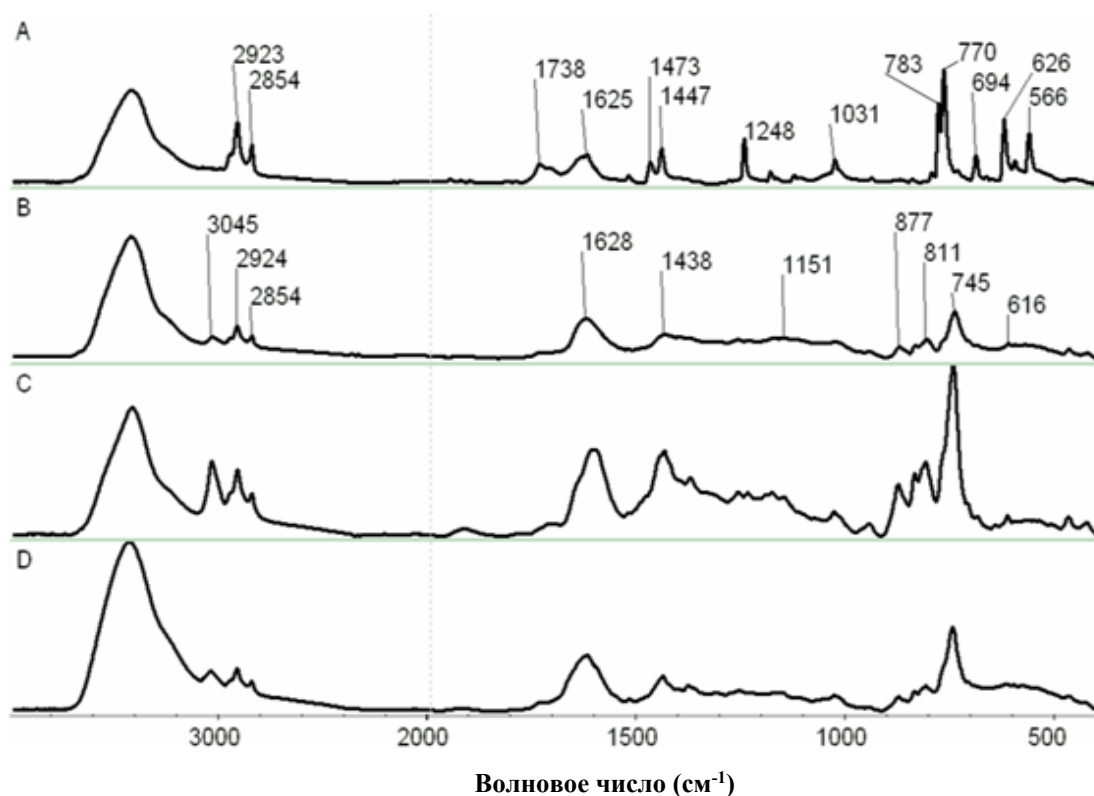


Рис. 4. ИК-спектры среднетемпературного пека и полученных из него модификаций йодом с термообработкой в течении 12, 24, 72 ч при температуре  $373\text{ °C}$  [15].

Из рис. 4 видно, что в ИК спектре пека присутствуют в основном линии, связанные с колебаниями молекул ароматической структуры, только небольшой пик при  $2800\text{ см}^{-1}$  связан с алифатическими колебаниями C-H [15]. При модификации пека йодом не происходило существенных изменений качественного состава в молекулярной структуре





**Рис. 6.** ИК-спектры для следующих материалов: А – антраценовая фракция, В – каменноугольный пек, С – пек, обдуваемый воздухом при  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  длительностью 2 часа, D – пек с добавлением 39.10% антраценовой фракции с термоокислением при  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  [21].

Из рис. 6 видно, что спектры мало отличаются друг от друга по составу. Для исходного пека обнаружены линии при  $745\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , связанные с изгибом С-Н в ароматической структуре. Линия при  $3045\text{ см}^{-1}$  связана с колебанием С-Н в ароматической структуре [21]. Линия при  $\sim 1630\text{ см}^{-1}$  связана с С=С в ароматической структуре пека [21].

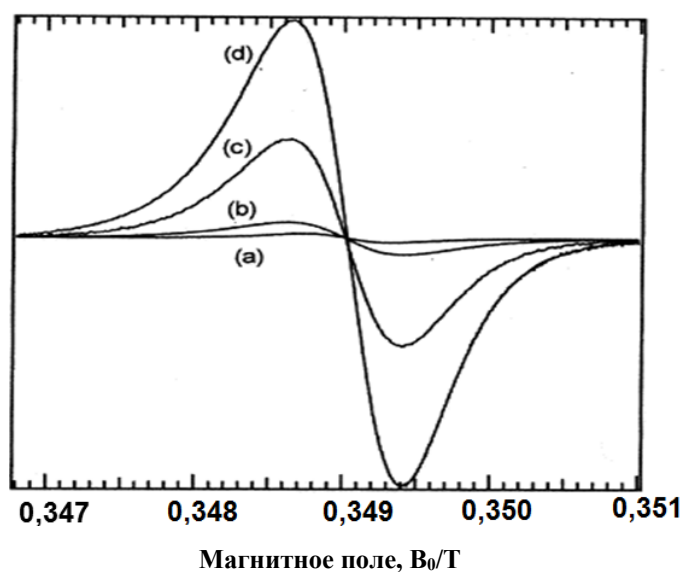
Наблюдается рост интенсивности линий при  $745$ ,  $811$  и  $877\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре для пека после его термоокисления. Также после термоокисления происходило увеличение интенсивности линии при  $1630\text{ см}^{-1}$ , связанной с колебанием С=С, и интенсивности линий при  $3045$  и  $2924\text{ см}^{-1}$ , связанных с ароматической структурой. При этом наблюдался рост интенсивностей линии, связанных с алифатической структурой пека ( $1473\text{ см}^{-1}$ ).

Однако не смотря на наличие высокой ароматичности антраценовой фракции по сравнению с исходным пек, полученный продукт был с низкой ароматичностью по сравнению с антраценовой фракцией [21]. Это связано, предположительно, с тем, что часть антраценовой фракции реагирует с легкой фракцией образуя нефтеновые или алифатические соединения, а также может быть связано с наличием метильной группы, связанной с антраценовой фракцией [21]. Для каменноугольного пека обнаружены линии при  $745\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , связанные с изгибом С-Н в ароматической структуре. Пик при  $3045\text{ см}^{-1}$  связан с колебанием С-Н в ароматической структуре [21]. Пик при  $\sim 1630\text{ см}^{-1}$  связан с С=С в ароматической структуре пека [21].



**2. Метод ЭПР-спектроскопии.** Для определения числа парамагнитных центров и электронной структуры каменноугольного пека связующего используется метод ЭПР-спектроскопии. Особый интерес представляет влияние термической обработки пеков на число парамагнитных центров. В работе [22] была определена концентрация парамагнитных центров для  $\alpha$ -фракций и  $\gamma$ -фракций, которая оказалась равна  $5 \cdot 10^{17}$  и  $10^{16}$  соответственно. Было установлено, что число парамагнитных центров увеличивается при термоокислении ( $360^\circ\text{C}$ ) по сравнению с вакуумной отгонкой пека при высоких температурах, резкий рост парамагнитных центров присутствовал в  $\alpha$ -фракции с 5 до  $8 \cdot 10^{17}$  и в  $\beta$ -фракции от 1 до  $2 \cdot 10^{17}$  [22].

В работе [15] получены спектры ЭПР в зависимости от модификаций исходного пека йодом при температуре  $373^\circ\text{C}$  при разных временах термической выдержки (рис. 7).



**Рис. 7.** Спектры ЭПР: (a) – среднетемпературный пек при комнатной температуре; пек, модифицированный йодом ( $\text{I}_2$ ) в течении 12 ч (b), 24 ч (c), 72 ч (d) при температуре  $373^\circ\text{C}$  [15].

Среднетемпературный каменноугольный пек давал слабый сигнал с шириной  $0,56$  мТл при комнатной температуре [15]. При увеличении времени выдержки пека, смешанного с йодом  $\text{I}_2$ , происходило увеличение ширины ЭПР-спектра до  $0,8$  мТл [15]. Интенсивность сигнала вырастала с увеличением времени выдержки. Увеличение времени выдержки в среде  $\text{I}_2$  увеличивало содержание неспаренных электронов в пеке. С увеличением времени нагрева пека с добавками  $\text{I}_2$  увеличивалось число парамагнитных центров. Это может быть связано с тем, что галогены, а в данном случае  $\text{I}_2$ , являются активными донорами электронов [15].

В работе [23] проводится сравнительный анализ ЭПР-спектров пека и пекового волокна на его основе. Для пека наблюдался спектр с меньшей шириной, чем у пековых волокон. И практически не менялась, незначительные изменения происходили в интервале от  $6,0$  до  $6,15$  Гс ( $0,6$  мТл) в зависимости от подаваемой мощности на резонатор.

Также метод ЭПР спектроскопии применяется при исследовании электродных пеков, содержащих мезофазу в своей микроструктуре, для исследования ее роста при термической обработке. В работе [24] с помощью ЭПР-спектра была определена



концентрация свободных радикалов в мезофазном пеке  $\sim 1.2 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$ . Авторы пришли к выводу, что молекулы состоят из относительно небольших ароматических областей, связанных алифатическими и арильными мостиками [24]. Согласно [15, 22, 24, 25], для среднетемпературного пека при его дальнейшей термической обработке в интервале температур 400-450 °С при появлении мезофаз и их дальнейшем росте содержание парамагнитных центров остается неизменным по сравнению с исходным среднетемпературным пеком. В работе [26] авторы предположили, что при появлении мезофазы происходит резкий рост парамагнитных центров. В температурном диапазоне 420-460 °С происходил резкий спад времени спин-решеточной релаксации [26]. Из полученных данных авторы в работе [22] пришли к выводу, что появление мезофазы в пеке вызвано присоединением осколков молекулы в полициклические ароматические соединения (уменьшение числа парамагнитных центров), а наряду с этим процессом проходил процесс дегидрогенизации (увеличение числа парамагнитных центров). Эти два процесса уравнивали друг друга, и поэтому число парамагнитных центров не изменялось [26]. Для электродного пека, содержащего мезофазу, проводили измерения ЭПР-спектра в работе [27]. Измерения ЭПР дают слегка несимметричные сигналы шириной 5-10 $\cdot 10^{-4}$  Т, форма линий приблизительно соответствует Лоренцевой форме [27].

**3. Метод  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии.** Согласно [2], в ЯМР-спектрах по химическим сдвигам в каменноугольном пеке и в продукте терморастворения обнаружены алифатические группы: 6-7% в продуктах терморастворения; 5-10% в каменноугольном пеке. Ароматический углерод свыше 90% согласно  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии [2].

В работе [28] проводилось исследование методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии нефтяного пека, пека из тяжелой смолы пиролиза и промышленного каменноугольного пека. Установлено, что для нефтяного пека доля алифатического водорода (0-5 ppm) – 76.9%, доля ароматического водорода (6-9.5 ppm) – 23.1%. Для промышленного каменноугольного пека доля алифатического водорода (0-5 ppm) – 14.8%, доля ароматического водорода (6-9.5 ppm) – 85.2% [28]. Данный факт может свидетельствовать о низком содержании ПАУ в нефтяном пеке.

**4. Хроматографические методы анализа.** Для установления количественного и качественного содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пеке, используется хроматографический метод анализа. В работах [29, 30] анализ состава ПАУ в пеке проводили с помощью газовой хроматографии. В работе [29] были определены хроматограммы пека, полученного при низкотемпературном термоокислении ( $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ ) каменноугольной смолы в течении 20 часов (скорость подачи воздуха 60 л/кг·час).

В рассматриваемых работах были выбраны следующие режимы нагревания образцов для выделения ПАУ: 1. нагрев происходил до температуры 250 °С с выдержкой 30 мин [29]; 2. нагрев происходил от 50 до 260 °С с выдержкой 10 мин, скорость нагрева 4 °С/мин [30].

На рис. 8 представлены хроматограммы смолы и полученного из нее пека.

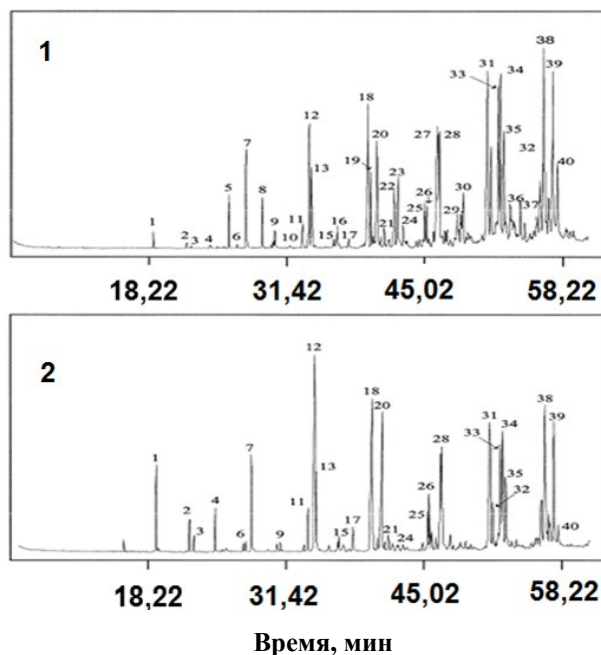


Рис. 8. Хроматограммы растворимой в толуоле фракции исходной смолы (1) и полученного пека (2) [29].

Из рис. 8 видно, что в пеке по сравнению со смолой произошло увеличение содержания нафталина (1), фенантрена (12), 1,2-метилнафталина (2, 3), бифенила (4), 1-фенилнафталина (17) [29]. Полностью в пеке отсутствовали: бензо[а]флуорен, аценафтилен, дигидроантрацен, бензо[а]антрацен, бензоаценафтен, перилен, которые в свою очередь присутствовали в каменноугольной смоле [29]. Уменьшилось по сравнению со смолой содержание бензо[а]пирена (приблизительно на 30%), дибензофурана, метилфлуоренов, бензофлуорантена, инден[1,2,3-*cd*]пирена, бензо[1,2,3]перилена [29].

На рис. 9 представлены хроматограммы исходного пека (P) и пека после низкотемпературного термоокисления в течении 25 часов.

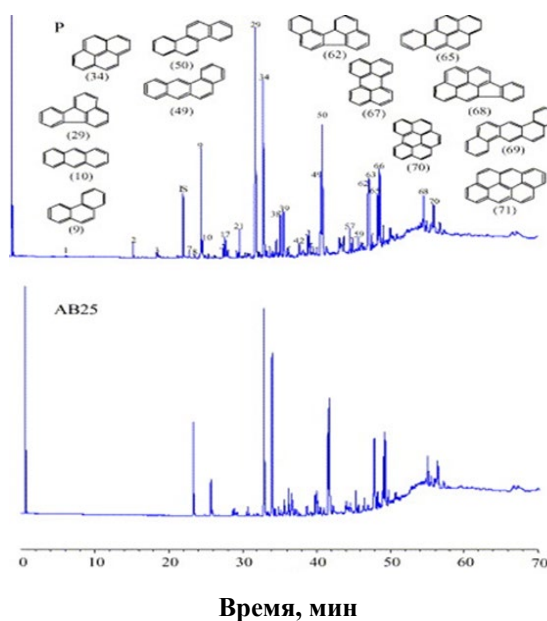


Рис. 9. Хроматограммы исходного пека (P) и пека (AB25) после термоокисления при температуре 275 °С, длительность процесса 25 часов [30].



На рис. 9 можно наблюдать уменьшение бензо[е]пирена с 5.9 до 1.47 и уменьшение бензо[а]пирена с 9.68 до 1.62 [30]. Происходило исчезновение хинолина, аценафтена, флуорена, метилаценафтен, тетрагидроантрацена [30]. Происходило уменьшение фенантрена с 9.9 до 4, флуорантена с 23 до 1.8, пирена с 22.0 до 2.0. Зато происходило увеличение карбозола с 2.66 до 4.0 и метилфенантрена с 0.8 до 3.0 [30].

Уровень содержания бензо[а]пирена после низкотемпературного термоокисления пека уменьшился по сравнению с исходным пеком на 90%, а уровень бензо[а]пирена в пеке полученного термоокислением смолы уменьшился приблизительно на 30%. Из полученных данных можно сделать вывод о эффективности метода низкотемпературного термоокисления пека для снижения содержания бензо[а]пирена в нем.

### 5. Гравиметрический анализ пеков.

В одной из ранних работ [31] показано, что как температура максимальной скорости улетучивания продуктов термолитиза пеков ( $T_m$ ), так и температурный диапазон выделения наибольшего количества летучих веществ пеков ( $\Delta T$ ) также могут быть использованы для описания термической стабильности каменноугольных пеков связующих.

Из литературных данных [25, 32] методом термогравиметрического анализа (ТГА) установлено, что процент тепловых потерь для среднетемпературного пека от 200-500 °С составлял 65%. В работе [33] методом ТГА пеков связующих установлено, что выход пекового кокса увеличивался с увеличением  $\alpha$ -фракции пека.

В работе [9] методом ТГА высокоплавких нефтяных связующих пеков. На рис. 10 представлены данные термогравиметрического анализа связующего пека (СП) с  $T_p = 124$  °С, высокоплавкого пека (ВПП) и модифицированных дистиллятами пеков (МП-1, МП-2, МП-3) [8].

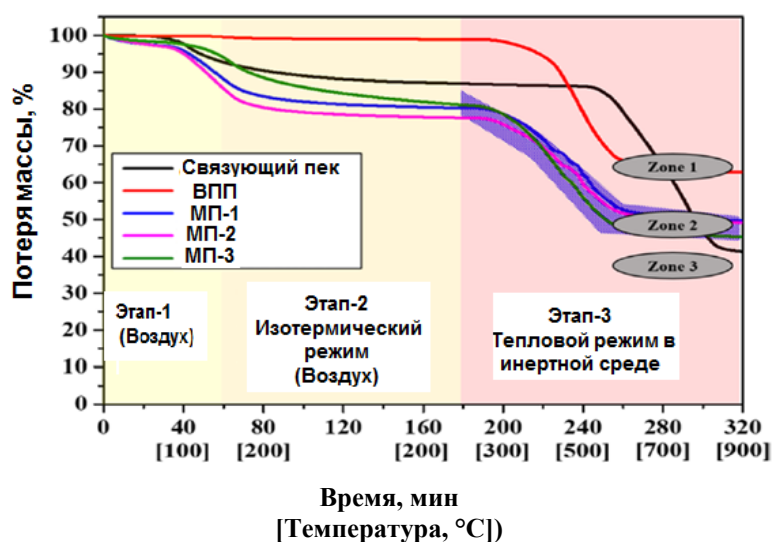


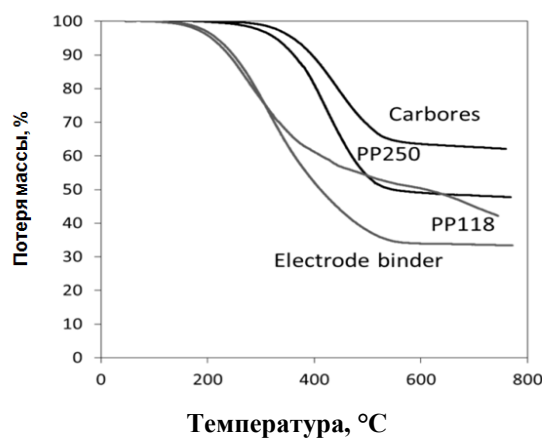
Рис. 10. Величина уменьшения массы пеков с изменением температуры и времени [9].

На этапе 1 (тепловой режим в атмосфере воздуха) (рис. 10) как СП, так и ВПП показали потерю массы до 5 мас.% при достижении температуры 200 °С,



но модифицированные пеки показали потерю массы в 7-16 мас.% в том же температурном диапазоне [9]. На этапе 2 (изотермический режим в атмосфере воздуха) (рис. 10) как СП, так и модифицированные пеки подверглись быстрой потере массы [9]. На этапе 3 (тепловой режим в инертной среде) для пека ВПП потеря массы наступала при 450 °С и продолжалась при достижении температуры 600 °С, процент потерь – 35% [9]. Для пека СП процент потерь – 65%, для пеков, модифицированных дистиллятами, потери в массе начинались при температуре 200 °С [9].

В работе [34] проведен ТГА связующего пека с  $T_p = 115$  °С, высокоплавкого пека с  $T_p = 235$  °С, а также нефтяных пеков связующих с  $T_p = 118$  и 235 °С. На рис. 11 показаны термогравиметрические кривые связующих пеков.



**Рис. 11.** Зависимость величины уменьшения массы связующих пеков от изменения температуры [34]: electrode binder (связующий каменноугольный пек с  $T_p = 115$  °С); carbores (связующий высокоплавкий каменноугольный пек с  $T_p = 235$  °С); нефтяные пеки связующие PP250 и PP118.

Из рис. 11 видно, что максимальный процент потерь массы (~70%) наблюдался у каменноугольного пека связующего с  $T_p = 115$  °С. Процент потерь для нефтяного пека связующего с  $T_p = 118$  °С составлял величину ~60%. Для нефтяного пека связующего с  $T_p = 250$  °С, процент потерь был ~55%, а самый минимальный процент потерь (~40%) наблюдался для высокоплавкого каменноугольного пека связующего. Данные результаты могут быть связаны с различием содержания  $\alpha$ -фракции в данных пеках, что было показано в работе [33].

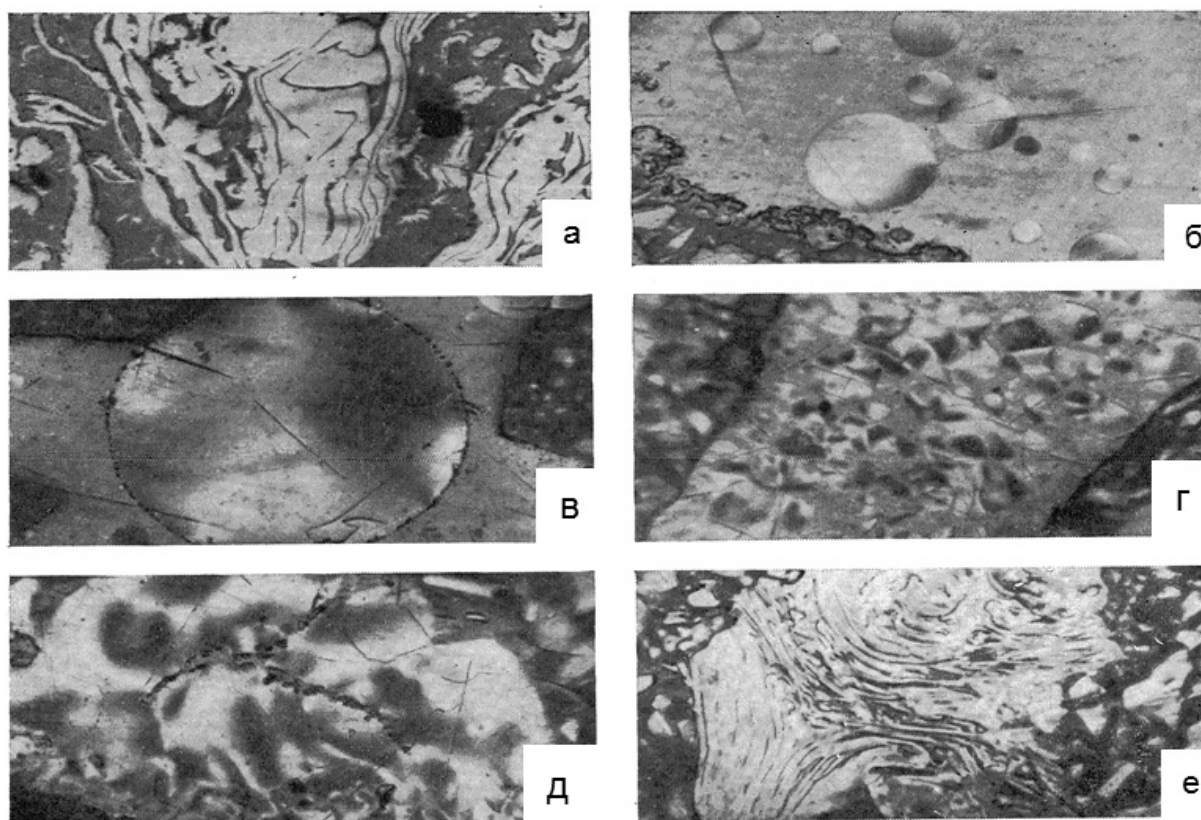
В работе [35] методом ТГА показано, что антраценовая фракция при добавлении ее в пек с дальнейшей термообработкой при 300 °С увеличивает процент уменьшения массы при температурах 250-550 °С.

В работе [36] методом ТГА показано, что процент тепловых потерь при 350-550 °С для среднетемпературного пека ~40%, а для высокотемпературного ~20%. Показано, что термически стабильными являются фракции пека  $\alpha$  и  $\alpha_1$ , а самый высокий процент потерь был характерен для  $\gamma$ -фракции [36]. В работе [37] методом ТГА показано, что по мере увеличения температуры термической обработки с 400 до 480 °С (длительность 5 ч) синтетического пека из антраценовой фракции уменьшается процесс тепловых потерь при  $T \sim 200$ -450 °С с 95 до 2%.

**6. Микроскопические методы анализа пеков.** Особый интерес для исследования представляет мезофазная (жидкокристаллическая, анизотропная) микроструктура



каменноугольных пеков. В работе [38] при анализе микроструктуры электродных и среднетемпературных пеков микроскопическими методами анализа не обнаружено мезофазных сфер в микроструктуре. Появление мезофазных сфер наблюдалось при термической обработке пеков под давлением [39]. При исследовании микроструктуры высокотемпературных пеков наблюдалась мезофазная структура в виде сфер. Установлено, что максимальное число мезофазных структур имело площадь  $5 \text{ мкм}^2$ , а максимальный размер мезофазы имел площадь  $10 \text{ мкм}^2$  [39]. Наличие мезофазной микроструктуры наблюдалось для продуктов термического растворения угля марки Г в работе [40]. Мезофазные сферы и их рост наблюдался при термической обработке синтетического мезофазного пека при  $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , рост мезофазных сфер наблюдался при увеличении длительности термовыдержки пека при  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  с 1 до 6 часов [37]. На рис. 12 показаны микрофотографии структуры пека в период зарождения мезофазы.



**Рис. 12.** Формирование мезофазной структуры пека [41]: а – исходный пек; б, в – формирование мезофазных сфер ( $d_{\text{max}} = 40 \text{ мкм}$ ) и их рост до  $\sim 150 \text{ мкм}$  (при  $T = 390\text{-}420 \text{ }^\circ\text{C}$ ); г, д – коалесценция мезофазных сфер ( $420\text{-}425 \text{ }^\circ\text{C}$ ); е – мезофазная структура.

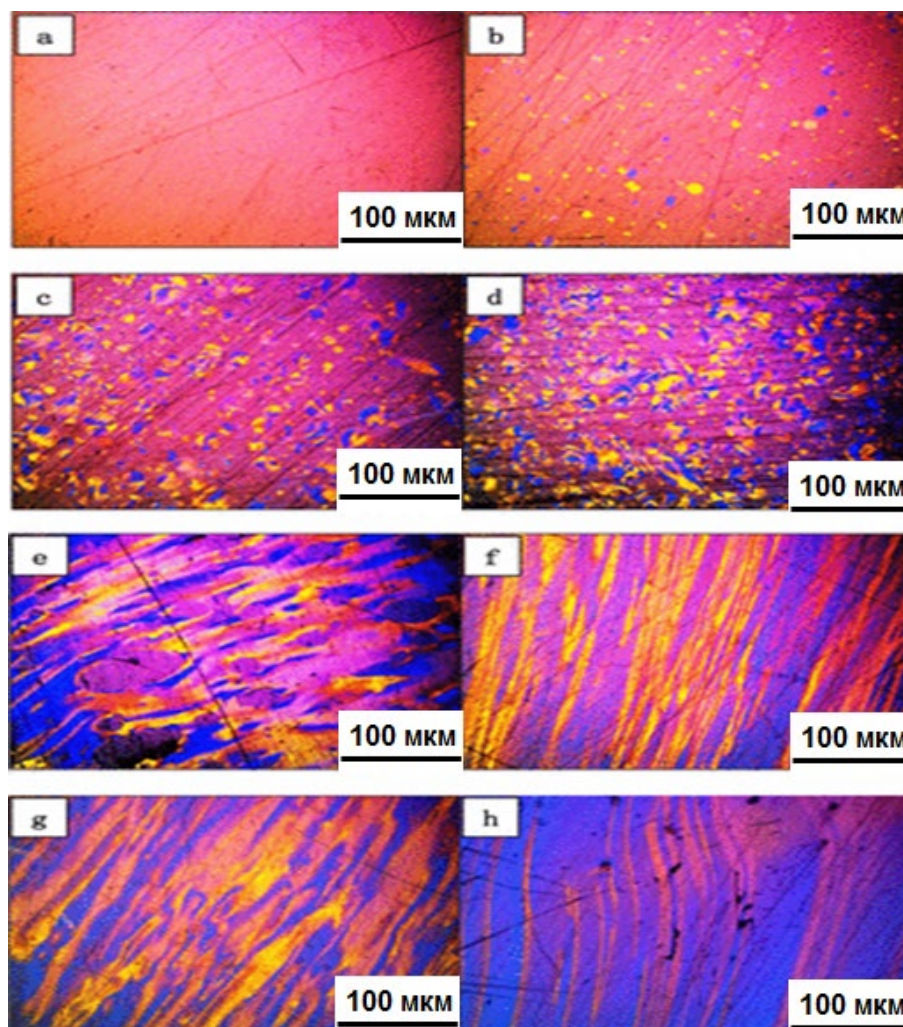
На рис. 12 (а) показана микроструктура изотропного пека, при нагреве от  $390$  до  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит появление мезофазных сфер. Далее при повышении температуры происходит коалесценция сфер с получением объемной мезофазной структуры рис. 12 (е).

На рис. 13 показаны микрофотографии структуры синтетического нафталинового пека и продуктов его термической обработки при  $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$  в работе [42].

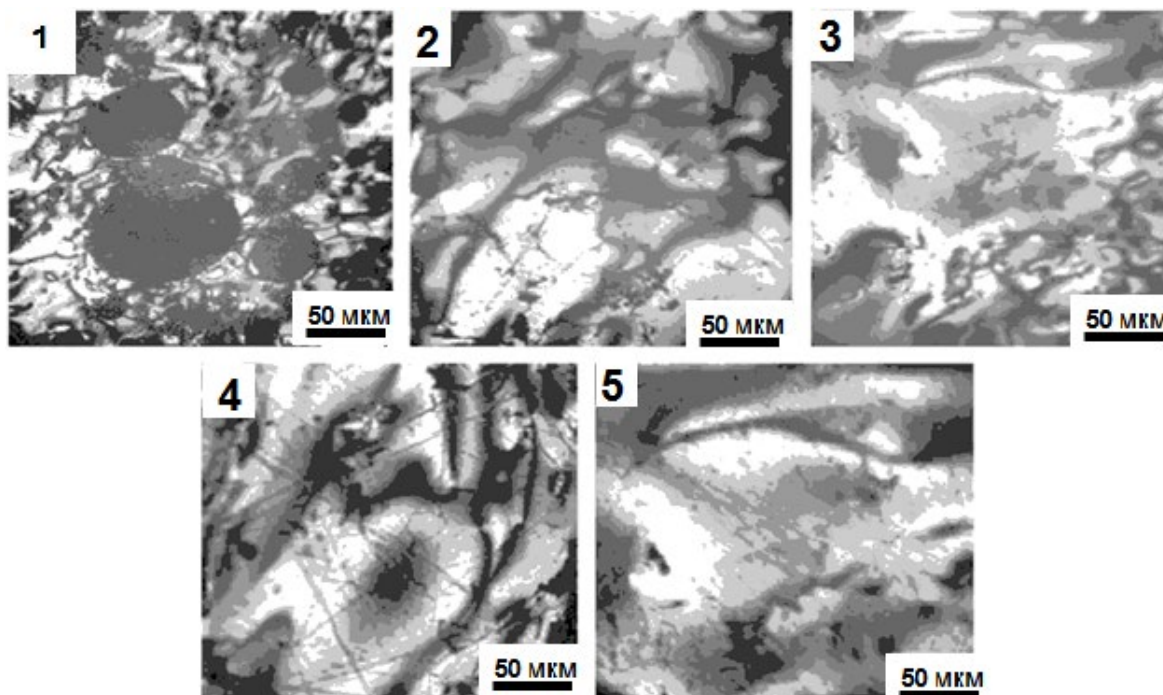
Из рис.13 видно, что исходный пек имел изотропную микроструктуру (без содержания мезофазы), пек, полученный путем термоокисления изотропного пека, имел



в микроструктуре мезофазные сферы (5%). Мезофазные пеки получали при температуре 420 °С (для рисунка 12с – 30 об.%) и 430 °С в течение 4-8 часов (рисунок 12d – g от 50 до 100 об.%). Авторы в [42] получили непрерывную изотропную матрицу пека с армированием мезофаз пека, как показано на рис. 12b и рис. 12с. Когда содержание мезофазы пека увеличивается до ~50 об.% (рис. 12d), присутствуют большие мезофазные сферы и текстура частичного слияния, а изотропный пек по-прежнему остается непрерывной фазой [42]. При дальнейшем увеличении содержания мезофаз до ~75 об.% некоторые изотропные сферические или эллипсоидальные мезофазы явно смешиваются в оптически анизотропной непрерывной фазе, как и показано на рисунке 12e [42]. Пек с высоким содержанием мезофазы ~98 об.% демонстрирует сильно ориентированную мелкую текстуру текучести, как показано на рисунке 12f [42]. Также наблюдалось содержание мезофаз с 100 об.%, как показано на рисунке 12g,h [42]. В работе [43] из выделенной из пека  $\gamma+\beta$ -фракции с добавлением полистирола с нагревом до температуры 430 °С при атмосферном давлении получали мезофазные пеки, со структурой представленной на рис. 14.



**Рис. 13.** Микроструктура исходного пека (a), пека с низким содержанием мезофазы (5 об.%) (b) – пека полученного методом термоокисления исходного пека, и микроструктуры пеков полученных методом термической обработки исходного, демонстрирующие типичное содержание мезофазы (c – 30; d – 50; e – 75; f – 98 и g, h – 100 об.%) [42].



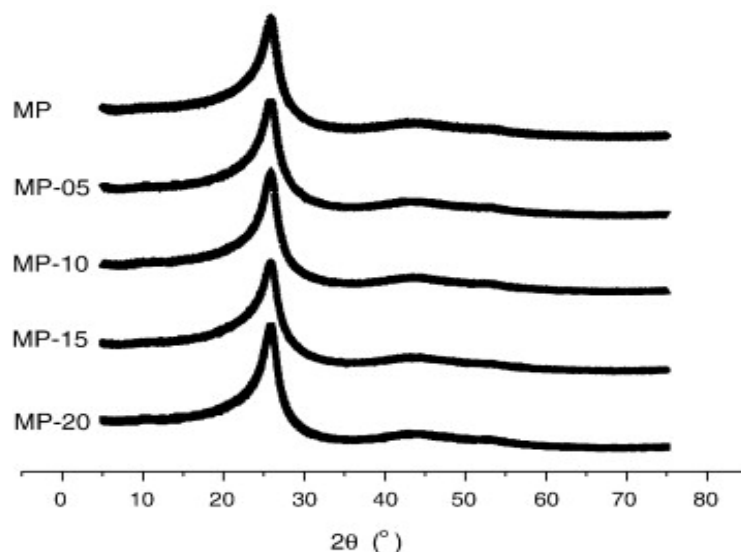
**Рис. 14.** Микрофотографии пеков, приготовленных из  $\gamma+\beta$ -фракции и полистирола: без добавления полистирола (1); с добавлением 5% массы полистирола (2); с добавлением 10% массы полистирола (3); с добавлением 15% массы полистирола (4); с добавлением 20% полистирола (5) [43].

Содержание мезофазы с крупно-мозаичной морфологией в мезофазном пеке без добавок составляет величину  $\sim 74\%$ , здесь мезофаза была незавершенная. Пеки с содержанием мезофазы 100%, наблюдаемые для образцов с содержанием полистирола от 5 до 20%. Это показывает, что коалесценция мезофазы значительно улучшается при добавлении полистирола. Добавки в виде полистирола являются высокоэффективными, так как появление объемной мезофазы наступает уже при 5% добавок по массе.

#### 7. Рентгеноструктурный анализ пеков.

Для определения параметров решетки мезофазных пеков использовался метод рентгеновской дифракции. Согласно [25], способность среднетемпературного пека отражать рентгеновские лучи при максимумах (002) и (100) показывает на наличие в структуре пека ароматических колец, объединенных в так называемые пакеты. Пик при (002) отвечает за графитоподобную фазу [25]. В работе [44] для низкотемпературного пека наблюдались пик при (002) и двумерные рефлекс (10). В работе [45] исследованы высокоплавкие пеки содержащие мезофазу. Рентгенограмма пека содержала пики (002), (10) и пик (004), также наблюдалась линия при угле рассеяния 7.5, связанная с углеводородной фазой [45].

На рис. 14 показаны рентгенограммы для мезофазного пека и мезофазных пеков, полученных модификацией полистиролом [43].



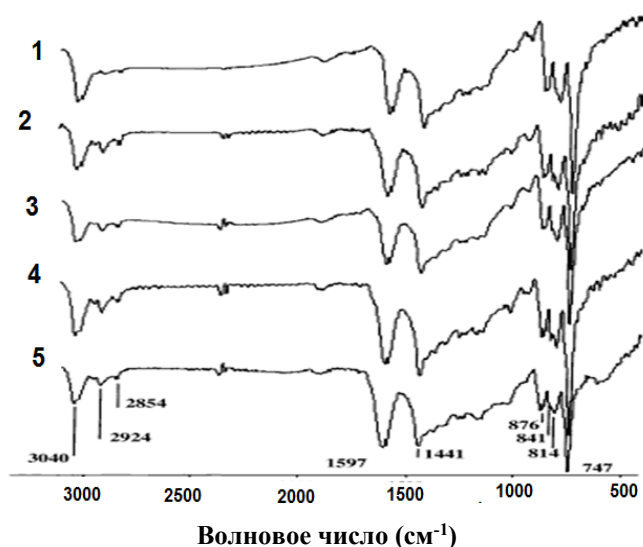
**Рис. 15.** Рентгенограммы мезофазных пеков полученных из  $\beta+\gamma$ -фракции каменноугольного пека и полистирола путем нагрева до 430 °С [43].

Из рис. 15 установлено, что с увеличением мезофазы происходило уменьшение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  с 3.45 до 3.43 Å. В тоже время увеличивались размеры упаковки  $L_c$ . Это может быть следствием того, что в результате реакций при термообработке ( $T > 400$  °С) модифицированного пека происходило увеличение числа алкильных групп, присоединенных к ароматическим кольцам, с 23 до 36 Å [43]. Также наблюдался рост интенсивности пика (002), пики при (10) и (100) имели низкую интенсивность [43].

## 8. Спектральные методы определения мезофазной структуры пеков.

### 8.1 Метод ИК-спектроскопии.

Методами ИК-спектроскопии исследовались мезофазные пеки в работах [43, 46].



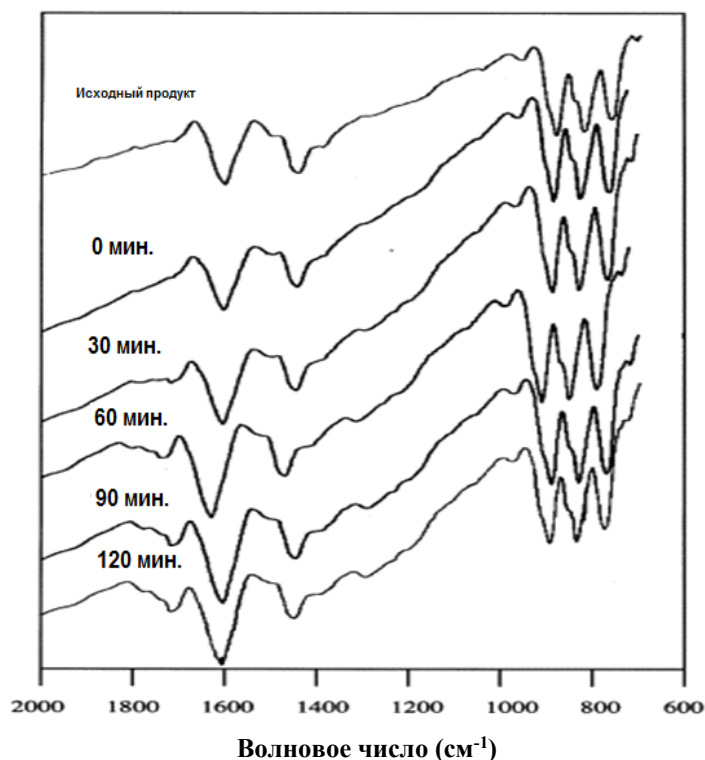
**Рис. 16.** ИК-спектры мезофазных пеков на основе  $\gamma+\beta$ -фракции и полистирола: 1 – мезофазный пек полученный без добавок; 2 – мезофазный пек полученный с 5% добавкой; 3 – мезофазный пек полученный с 10% добавкой; 4 – мезофазный пек полученный с 15% добавкой; 5 – мезофазный пек полученный с 20% добавкой по массе [43].



Установлено, что при увеличении мезофазы в пеке происходит повышение интенсивности линии при  $1600\text{ см}^{-1}$ , а также происходит увеличение интенсивности линий с связанных с алифатическими группами ( $2920\text{ см}^{-1}$ ,  $2850$  и  $1380\text{ см}^{-1}$ ).

На рис. 17 представлены ИК-спектры мезофазных гранул.

Исходный продукт имел линии при  $1600$ ,  $1440$  и  $900\text{-}700\text{ см}^{-1}$  (рис. 17). Первые две линии приписываются ароматическому  $\text{C}=\text{C}$  и метиленовому водороду в плоскости изгиба. Линия при  $900\text{-}700\text{ см}^{-1}$  соответствует ароматическому  $\text{C-H}$  изгибу вне плоскости [46, 48]. Интенсивная линия изгиба метилен-водород при  $1440\text{ см}^{-1}$  (рис. 17) обусловлена значительным количеством нафтеновых колец. Стабилизация при  $270\text{ }^\circ\text{C}$  без выдержки, очевидно, не изменила интенсивности этих линий. Стабилизация в течение 30 минут дала новые линии в интервале  $1730\text{-}1650$  и  $1250\text{ см}^{-1}$  (рис. 17), которые приписываются  $\text{C}=\text{O}$ , в частности, функциональным группам кетона, альдегида и карбоновой кислоты, а также линиям  $\text{C-O}$  и  $\text{O-H}$  [47]. Линии примерно при  $1735$  и  $1770\text{ см}^{-1}$  (рис. 17), приписываемые сложноэфирной и ангидридной функциональности [46, 47], появились после шестидесяти минутной стабилизации, что сопровождалось дальнейшим увеличением интенсивности при  $1710$  и  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 17), что свидетельствует об образовании сложноэфирной и ангидридной молекулярной системы с более глубокой оксигенацией и окислительной поликонденсацией [46-48]. Более длительная стабилизация, составляющая 90 и 120 минут, неуклонно увеличивала интенсивность этих линий, особенно при  $1730\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ , что позволяет предположить, что образование функциональных групп кетона, альдегида и карбоновой кислоты является преобладающим [46].



**Рис. 17.** ИК-Фурье-спектры свежеприготовленного исходного продукта и стабилизированного продукта в виде мезофазных углеродистых гранул (без технического углерода) при  $270\text{ }^\circ\text{C}$  в разные моменты времени [46].



### 8.2 Метод $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопии.

В работе [43] был проведен анализ  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров для мезофазных пеков, полученных модификацией полистиролом. В таблице 1 приведены данные ЯМР-спектров в зависимости от содержания компонентов в исходном продукте и роста мезофазы.

**Таблица 1.** Анализ данных по  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии для мезофазных пеков полученных из  $\gamma+\beta$ -фракции с добавками полистирола, где МП-0 – пек без добавок полистирола; МП-5, МП-10, МП-15, МП-20 – мезофазные пеки, полученные путем добавления к исходному сырью 5, 10, 15 и 20% полистирола. [43].

Название	$\text{H}_{\text{AR}}$ , %	$\text{H}_{\alpha}$ , %	$\text{H}_{\beta}$ , %	$\text{H}_{\gamma}$ , %
МП-0	88,0	4,4	6,4	0,9
МП-5	84,0	4,5	10,6	0,9
МП-10	81,4	8,7	9,7	0,8
МП-15	78,9	14,2	6,0	0,4
МП-20	66,7	16,0	16,8	0,5

С помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии были определены молекулярные составы по химическому сдвигу: 6.5-9.5 м.д. – ароматический водород ( $\text{H}_{\text{AR}}$ ); 2.1-4.5 м.д. – алифатический водород в положении  $\alpha$  ( $\text{H}_{\alpha}$ ); 1.1-2.1 м.д. – алифатический водород в положении  $\beta$  ( $\text{H}_{\beta}$ ) и 0.5-1.1 м.д. – алифатический водород в положении  $\gamma$  ( $\text{H}_{\gamma}$ ) соответственно [42]. Видно, что содержание ароматического водорода уменьшается с увеличением доли полистирола в исходном веществе и с увеличением мезофазы. Однако при этом происходит увеличение содержания  $\text{H}_{\alpha}$  и  $\text{H}_{\beta}$ . Большинство алкильных групп представляли собой от  $\alpha$ -метилена до ароматических колец [42]. Этот результат согласуется с результатом по ИК-спектроскопии (рис. 16).

В работе [42] методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии обнаружено снижение интенсивности ароматического водорода при увеличении мезофазы с 50 до 98%. При содержании мезофазы 98% происходит уменьшение ароматического водорода и рост содержания алифатического водорода в  $\beta$ -положении в сравнении с исходным изотропным пеком, что может говорить о росте нафтеновых структур для мезофазного нафталинового пека.

### 8.3 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии).

Проведен анализ молекулярной структуры мезофазных синтетических пеков на основе нафталина методом КР-спектроскопии [49]. Наблюдалась интенсивная линия при  $1580\text{ см}^{-1}$  (полоса G для графита) и большая полоса D (дефект) при  $1350\text{ см}^{-1}$  [49]. Также наблюдались линии  $1609$ ,  $1248$ ,  $1288$  и  $1376\text{ см}^{-1}$ , которые можно объяснить особой структурой мезофазного пека и особенностями сырья, из которого он был получен.

В работе [50] проведен анализ КР-спектров мезофазных пеков (МР, МР-10 и МР-20), полученных термообработкой при  $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  продукта на основе пека из этиленовой смолы с добавками полистирола. По мере увеличения добавок увеличивался процент содержания мезофазы в пеке. На рис. 18 представлены КР-спектры мезофазных пеков.

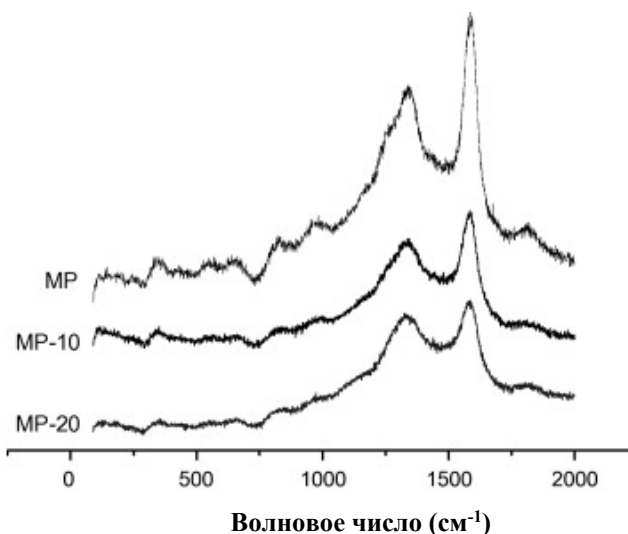


Рис. 18. КР-спектры для мезофазных пеков MP (без добавок), MP-10 (10% добавок), MP-20 (20% добавок) [50].

На рис. 18 наблюдается полоса G около  $1600\text{ см}^{-1}$  и широкая сложная полоса, лежащая между  $1150$  и  $1500\text{ см}^{-1}$ , обычный диапазон волновых чисел для полосы D [50]. Относительная интенсивность полос D и G составляет 4.136 для MP, 6.417 для MP-10 и 7.272 для MP-20, а ширина полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 18) для MP, MP-10 и MP-20 составляет примерно 45, 75 и 85 (рис. 18) соответственно. Результаты КР-спектроскопии показывают, что в мезофазных пеках MP-10 и MP-20 больше алкильных групп, чем в MP [50].

### Обсуждение

Согласно данным ИК-спектроскопии, молекулярная структура пеков [2, 8, 15, 16, 21] содержит в основном ароматические соединения с меньшим содержанием алифатических. Данные ИК-спектроскопии подтверждаются данными ЯМР-спектроскопии.

Установлено методами ИК и ЯМР-спектроскопии, что нефтяные пеки связующие имеют низкое содержание ПАУ согласно исследованиям [2, 28]. Данный факт подтверждается исследованиями, проведенными в [34], где методами масс-спектрометрии в совокупности с УФ-спектроскопией показано, что нефтяные пеки имели низкое содержание ПАУ по сравнению с каменноугольными пеками связующими.

В работе [16] пеки, полученные модификацией формальдегидом, бензальдегидом и фурфолом, в которых доля ароматических соединений уменьшилась, зато увеличилось число гидроксильных и карбоксильных групп. Согласно исследованиям ИК-спектроскопии, молекулярная структура модифицированного пека имела мостиковую структуру и соответствовала структуре фенольной смолы. Фенолы и ПАУ входящие в состав пека вступали в реакцию полимеризации с альдегидами с образованием в конечном итоге фенольных смол [16]. Данный метод модификации можно использовать, для получения связующего со сниженным содержанием бенз[а]пирена.

Для пека после низкотемпературного ( $250\text{ °C}$ ) термоокисления, согласно ИК-спектроскопии, наблюдался рост интенсивностей линий, связанных с молекулярной структурой ПАУ [21]. Снижение интенсивности данных линий наблюдалось при



модификации пека антраценовой фракции с дальнейшим низкотемпературным термоокислением [21].

Для исследования состава ПАУ применяются хроматографические методы анализа. С помощью хроматографических методов анализа установлено, что эффективным методом снижения бенз[а]пирена является метод низкотемпературного окисления среднетемпературного пека, где уровень содержания бенз[а]пирена может снижаться на 90% [30]. Предположительно, при температуре термоокисления до 300 °С происходило разрушение молекул бенз[а]пирена или его отделение вместе с летучими веществами и легкими компонентами пека или смолы, тем самым снижая его содержание в конечном продукте.

Каменноугольные пеки, модифицированные I<sub>2</sub>, имели тенденцию к увеличению амплитуды в спектрах ЭПР (рис. 7). Этот эффект можно объяснить тем, что I<sub>2</sub> является донором электронов, и при увеличении времени нагрева происходила отдача их молекулам пека с получением различных радикалов, число которых увеличивалось, о чем свидетельствует рост амплитуды и ширины спектра ЭПР (рис. 7). При росте числа неспаренных электронов уменьшалось время релаксации и происходил рост амплитуды ЭПР-спектра (рис. 7). Пек без модификаций имел низкую амплитуду спектра ЭПР, а ширина спектра была 0.6 мТл [15].

Установлено, что для электродных пеков в их микроструктуре отсутствуют мезофазные сферы. Мезофазные сферы и их рост наблюдаются при термической обработке пеков при  $T > 400$  °С. Согласно данным РФА, ЯМР, ИК, КР-спектроскопий рост мезофазы в пеке сопровождался увеличением содержания ароматического углерода и алифатического водорода. Например, при увеличении добавок полистирола к  $\gamma+\beta$ -фракции пека происходило появление полноценной объемной мезофазы (рис. 14). При этом происходило изменение молекулярной структуры. Согласно ИК-спектроскопии, произошло увеличение интенсивности линий, связанных с алифатическими соединениями, что коррелируется с данными ЯМР-анализа. Увеличение числа алифатических групп, по сравнению с ароматическими группами, может быть связано с влиянием модифицирующих добавок к исходному пековому продукту. В результате пиролиза происходило отделение молекул полистирола (алкила и прочих радикалов) и присоединение их к молекулам пекового продукта во время термообработки. Большинство отделившихся радикалов могут представлять собой структуры от  $\alpha$ -метилена до ароматических колец [43]. С увеличением добавок увеличивалось содержание алифатического водорода, согласно ЯМР спектрам. Можно предположить, что наличие большего количества алкильных групп и других радикалов формирует более тесное взаимодействие с низкими молекулами мезофазного пека и улучшает его характеристики. Мозаичная структура в пеках без добавок [43] появлялась при нагреве каменноугольного пека до  $T = 430$  °С. В ИК -спектре для пека с мозаичной структурой (рис. 16) наблюдается линия  $2920\text{ см}^{-1}$ , которая отнесена к алифатической валентной полосе С–Н, также присутствуют С=С (пик при  $1600\text{ см}^{-1}$ , рис. 16), линии в интервале от  $700$  до  $800\text{ см}^{-1}$  (рис. 16), которые в основном связаны с изгибающими колебаниями в ароматической структуре. Также присутствует линия около  $1400\text{ см}^{-1}$  (рис. 16), которая



связана с изгибающими колебаниями алифатической структуры. Можно предположить, что при получении мезофазного пека без использования добавок во время нагревания пека до 430 °С происходило зарождение мезофазы в изотропной системе без появления крупных сферолитов и полного структурного «разупорядочивания». Предположительно, при данных условиях в изотропной системе происходит появление зародышей мезофазы, которые, по-видимому, переходят в сферолиты с недостаточно крупными размерами и находящиеся на определенном расстоянии друг от друга. По мере увеличения температуры выше 400 °С данные сферолиты коалесцируют между собой и образуют мозаичную структуру. При введении добавок с последующей термообработкой происходит увеличение числа мезогенов, повышается число сферолитов и их размеры. Происходит их коалесценция с появлением с полноценной объемной мезофазной структурой. При этом меняется молекулярная структура пека, увеличивается число алифатических соединений, присоединенных к ароматическим соединениям. Аналогичный результат наблюдался при модификации нефтяного пека полистиролом с последующей термообработкой в [50]. Также согласно [41, 42], рост мезофазы сопровождался увеличением вторичной  $\alpha_1$ -фракции.

Мезофазный пек из-за максимального содержания  $\alpha_1$ -фракции и максимальной  $T_p$  не может применяться в качестве связующего, но может применяться в качестве сырья для получения игольчатого кокса [50].

### **Заключение**

Представлена информация о молекулярном строении различных пеков из полученных ранее в работах экспериментальных данных с помощью ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии. С помощью ЭПР-спектроскопии установлено, что при термоокислении происходит увеличение числа парамагнитных центров в пеке, особенно большой рост парамагнитных центров происходил в  $\alpha$ -фракции. Установлено, что эффективным методом определения содержания ПАУ является хроматографический метод анализа. Из анализа литературных источников определена возможность снижения содержания бенз[а]пирена в пеке методом низкотемпературного термоокисления. Рассмотрены методы идентификации мезофазной структуры пека и исследования молекулярной структуры мезофазных пеков.

### **Финансирование**

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» проект № 124041100047-4.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере



## Список источников

1. Utkin Y.A., Yanko E.A., Soloveichik E.Y., Strakhov V.M. Assessing coal pitch as a binder in anode production. *Coke Chem.*, 2012, 55(9), 342-346. DOI: 10.3103/S1068364X12090098.
2. Кузнецов П.Н., Маракушина Е.Н., Бурюкин Ф. А., Исмагилов З.Р. Получение альтернативных пеков из углей. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2016, 24(3), 325-333. DOI: 10.15372/KhUR20160307.
3. Кузнецов П.Н., Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Бурюкин Ф.А., Павленко Н.И., Колесникова С.М., Каменский Е.С., Перминов Н.В. Термическое растворение угля ГЖ в среде различных пастообразователей. *Химия твердого топлива*, 2018, 5, 20-26. DOI: 10.1134/S0023117718050067.
4. Кузнецов П.Н., Перминов Н.В., Кузнецова Л.И., Бурюкин Ф.А., Колесникова С.М., Каменский Е.С., Павленко Н.И. Терморастворение углей ряда метаморфизма в среде тетралина и антраценовой фракции смолы коксования. *Химия твердого топлива*, 2020, 2, 3-11. DOI: 10.31857/S0023117720020073.
5. Шеррлюбе В.Г., Селезнев А.Н., Апалькова Г.Д. Вязкопластические свойства масс на основе пеков с различной температурой размягчения. *Химия твердого топлива*, 2003, 5, 17-21.
6. Янко Э.Я. Исследование качества анодной массы, приготовленной на высокотемпературных пеках. *Цветмет*, 1981, 12, 73-76.
7. Ицков М.Л, Свобода Р.В., Фролов В.И. Влияние температуры размягчения связующих материалов на эксплуатационные характеристики анодной массы. *Цветмет*, 1983, 12, 33-35.
8. Cho J.H., Kim M. I., Ji K., Im S. Study of the Molecular-Weight Distribution of Binder Pitches for Carbon Blocks. *ACS Omega*, 2021, 6(15), 10180-10186. DOI: 10.1021/acsomega.1c00323.
9. Cho J.H., Im S. Fabrication of Binder Pitches Allowing for Low-Temperature Formation and High Coking Values and Examination of Mechanical Properties of Artificial Graphite Blocks Made of Binder Pitches. *ACS Omega*, 2022, 7(9), 7845-7852. DOI:10.1021/acsomega.1c06750.
10. Brooks J., Taylor G. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. *Carbon*, 1965, 3(2), 185-193. DOI: 10.1016/0008-6223(65)90047-3.
11. Taylor G. Development of optical properties of coke during carbonization. *Fuel*, 1961, 40(6), 465-72.
12. Yuan G., Cui Z. Preparation, Characterization, and Applications of Carbonaceous Mesophase: A Review. *Liquid Crystals and Display Technology*, 2019, 1-20. DOI: 10.5772/intechopen.88860.
13. Lewis I. Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons, *Carbon*, 1980, 18(3), 191-196. DOI: 10.1016/0008-6223(80)90060-3.
14. Lewis I. Chemistry and development of mesophase in pitch. *J. Chim. Phys.*, 1984, 81, 751-758. DOI: 10.1051/jcp/1984810751.
15. Miyajimaa N., Akatsua T., Ikomab T., Itob O., Randc B, Tanabea Y., Yasudaa E. A role of charge-transfer complex with iodine in the modification of coal tar pitch. *Carbon*, 2000, 38(13), 1831-1838. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00022-1.
16. Sun M., Wang L., Zhong J., Yao Q., Chen H., Jiao L., Hao Q., Ma X. Chemical modification with aldehydes on the reduction of toxic PAHs derived from low temperature coal tar pitch. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2020, 148, 104822. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104822.
17. Sun M., Ma X.X., Lv B., Dai X.M., Yao Y., Liu Y.Y., Zhao X.L. Gradient separation of  $\geq 300^\circ\text{C}$  distillate form low-temperature coal tar based on formaldehyde reactions. *Fuel*, 2015, 160, 16-23. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.07.029.
18. Sun M., Ma X.X., Yao Q.X., Wang R.C., Ma Y.X., Feng G., Shang J.X., Xu L., Yang Y.H. GC-MS and TG-FTIR study of petroleum ether extract and residue from low temperature coal tar. *Energ. Fuel*, 2001, 25, 1140-1145. DOI: 10.1021/ef101610z.
19. Sun M., Zhang D., Huang M.H., Chen J., Tang X., He C., Ma X.X. Properties and carbonization behavior of asphalt modified with the THF-soluble fraction of a coal liquefaction residue. *Petrol. Sci. Technol*, 2017, 35, 674-680. DOI: 10.1080/10916466.2016.1271811.
20. Cao G.P., Chen W.J., Liu X.B. Synthesis and thermal properties of the thermosetting resin based on cyano functionalized benzoxazine. *Polym. Degrad. Stabil*, 2008, 93, 739-744. DOI: j.polymdegradstab.2007.10.002
21. Svitilova J., Machovic V., Kolar F. 9,10-bis(chlormethyl)anthracene-curing agent of coal tar pitch. *Acta Geodyn. Geomater*, 2006, 3(2), 57-62.



22. **Фиалков А.С.** Электронный парамагнитный резонанс в каменноугольном пеке. *Химия твердого топлива*, 1967, 2, 108-110.
23. **Близнюк А.А., Бервено В.П.** Изменение нанотекстуры и парамагнитных характеристик пека при формировании волокна. *Ползуновский вестник*, 2008, 3, 141-144.
24. **Delhaes P., Rouillon J.C., Fug G., Singer L.S.** Physical properties of a magnetically-oriented carbonaceous mesophase. *Carbon*, 1979, 17(6), 435-440. DOI: 10.1016/0008-6223(79)90030-7.
25. **Привалов В.Е., Степаненко М.А.** Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981, 208 с.
26. **Фиалков А.С., Тянь С., Самойлов В. С., Смирнов Б. Н.** Образование мезофазы и спектры ЭПР при низкотемпературной карбонизации графитирующихся веществ. *Доклады АН СССР*, 1971, 198(3), 649-650.
27. **Drake J. A. G., Jones D. W., Mason C. R.** Mesophase from Electrode-binder Coal-tar Pitch: An Appraisal of Structural Techniques. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1981, 31, 535-540. DOI: 10.1002/jctb.503310172.
28. **Gorovoy V. O., Kolosov A. D., Kondrat'ev V. V., Doshlov O. I.** Studies of the characteristics of compounded pitch by chromatography-mass spectrometry and NMR of carcinogenic activity. *OP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 579, 012092. DOI: 10.1088/1755-1315/579/1/012092.
29. **Bermejo J., Fernández A.L., Prada V., Granda M., Menéndez R.** Monitoring the synthesis of new pitches from coal tar and its fractions by chromatography and related techniques. *J. Chromatogr. A*, 1999, 849(2), 507-519. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00608-1.
30. **Domínguez A., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Blanco C.G., Menéndez R.** Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1026(1-2), 231-238. DOI: 10.1016/j.chroma.2003.11.067.
31. **Wallouch R.W., Murty H.N., Heintz E.A.** Pyrolysis of coal tar pitch binders. *Carbon*, 1972, 10(6), 729-735. DOI: 10.1016/0008-6223(72)90080-2.
32. **Москалев И. В., Тиунова Т. Г., Кисельков Д. М., Петровых А.П., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.** Синтетические пеки на основе антраценовой фракции каменноугольной смолы. *Кокс и химия*, 2014, 11, 19-29.
33. **Hatano H., Sugino H.** Improvement and control of the quality of binder pitch for graphite electrodes. *Fuel*, 1989, 68(12), 1503-1506. DOI:10.1016/0016-2361(89)90287-1.
34. **Apicella B., Tregrossi A., Stanzione F., Ciajolo A., Russo C.** Analysis of Petroleum and Coal Tar Pitches as Large PAH. *Chemical engineering transactions*, 2017, 57, 775-780. DOI: 10.3303/CET1757130.
35. **Москалев И. В., Кисельков Д. М., Абатуров А. Л.** Формирование изотропной микроструктуры кокса. 1. Механизм получения изотропных коксов на основе смесей антраценовой фракции с каменноугольным пеком. *Кокс и химия*, 2020, 10, 29-42.
36. **Москалев И. В., Кисельков Д. М., Абатуров А. Л.** Влияние условий коксования промышленного высокотемпературного пека на микроструктуру получаемого кокса. *Кокс и химия*, 2020, 9, 19-33.
37. **Петровых А.П., Абатуров А. Л., Москалев И. В., Кисельков Д. М., Якушев Р.М.** Термообработка антраценовой фракции под давлением. *Кокс и химия*, 2016, 8, 24-37.
38. **Овчинникова С. А., Чешко Ф. Ф., Питюлин И. Н., Карчакова В. В.** Исследование микроструктуры электродных пеков ОАО "Запорожжкокс". *Кокс и химия*, 2010, 1, 34-38.
39. **Лапина Н. А., Стариченко Н. С., Островский В. С.** Мезофаза в высокотемпературном пеке и ее влияние на свойства искусственного графита. *Кокс и химия*, 2012, 9, 22-24.
40. **Черкасова Т. Г., Субботин С. П., Васильева Е. В., Неведров А. В., Лапин А. В., Солодов В.С., Ветошкина В.С.** Анализ возможности получения мезофазного пека методом термического растворения углей. *Технология органических веществ: Материалы 84-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием)*. 2020, 215-218.
41. **Мочалов В.В., Пистрова П.Д., Зайдис Е.Г.** Особенности низкотемпературной карбонизации пеков различной степени конденсированности. *Кокс и химия*, 1985,1, 31-35.
42. **Yuan G., Xue Z., Cui Z., Westwood A., Dong Z., Cong Y., Zhang J., Zhu H., Li X.** Constructing the bridge from isotropic to anisotropic pitches for preparing pitch-based carbon fibers with tunable structures and properties. *ACS Omega*, 2020, 5(34), 21948-21960. DOI: 10.1021/acsomega.0c03226.



43. **Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X.** Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(12), 1436-1441. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.07.003.
44. **Созинов С. А., Попова А.Н., Исмаглов З.Р.** Исследование морфологии и структуры каменноугольного пека. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2023, 31(2), 255-262. DOI: 10.15372/KhUR2023463.
45. **Васютинская А.Г., Алдашев Р.А., Королев Ю.М., Мансуров З.А.** Рентгенографическое исследование пеков полученных из смол экстракции низкотемпературных саж. *Нефтехимия*, 2000, 40(1), 58-61.
46. **Wang Y.G., Chang Y.C., Ishida S., Korai Y., Mochida I.** Stabilization and carbonization properties of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from a synthetic naphthalene isotropic pitch. *Carbon*, 1999, 37, 969-976. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00292-9.
47. **Drbohlav J., Stevenson W.T.K.** The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: The oxidative stabilization process. *Carbon*, 1995, 33, 693. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00011-2.
48. **Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C.** Spectrometric identification of organic compounds. New York, 1991, 481.
49. **Dumont M., Chollon G., Dourges M.A., Paillet R., Bourrat X., Naslain R., Bruneel J.L., Couzi M.** Chemical, microstructural and thermal analyses of a naphthalene-derived mesophase pitch. *Carbon*, 2001, 40, 1475-1486. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00320-7.
50. **Cheng X.L., Zha Q.F., Zhong J.T., Yang X.J.** Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. *Fuel*, 2009, 88, 2188-2192. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.006.

Поступила в редакцию 07.11.2025

Одобрена после рецензирования 18.02.2026

Принята к опубликованию 04.03.2026



Научная статья

УДК 54-386:546.654:547.831.7

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-31-42

## КОМПЛЕКС ЛАНТАНА(III) С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ: СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ПРОФИЛЬ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

А.А. Шубина, Т.Н. Орлова

Анна Александровна Шубина, студент; Татьяна Николаевна Орлова, канд. хим. наук, доцент  
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», 150003, Россия, г. Ярославль,  
ул. Советская, д. 14; [annashubina100@gmail.com](mailto:annashubina100@gmail.com), [eagle0802@mail.ru](mailto:eagle0802@mail.ru)

### Ключевые слова:

8-оксихинолин,  
ИК спектроскопия,  
электронная  
спектроскопия,  
лантан,  
комплексобразование,  
координационное  
число, устойчивость  
комплекса,  
PASS-online.

**Аннотация.** Статья посвящена исследованию координационного соединения лантана(III) с 8-оксихинолином. В работе подробно описана методика синтеза, результатом которого стало получение желтого мелкокристаллического осадка. Подтверждение структуры и характера координации лиганда с ионом металла проводилось как физико-химическими методами (электронная и колебательная спектроскопия), так и полуэмпирическими квантово-химическими расчетами (MOPAC//PM7). Электронная спектроскопия зафиксировала значительный bathochromный сдвиг ( $\Delta\lambda=72$  нм), что указывает на образование устойчивого комплекса. Исследована зависимость устойчивости комплекса от pH среды, выявлен оптимальный диапазон pH = 7.0–8.0. Теоретическая часть исследования включала квантово-химическое моделирование, позволившее не только оценить перераспределение электронной плотности, но и визуализировать оптимизированную геометрию молекулы. Отдельное внимание уделено компьютерному прогнозированию биологической активности и фармакокинетических параметров (ADME-Tox), которые свидетельствуют о потенциальной ценности синтезированного комплекса как перспективного соединения с модифицированным и улучшенным профилем биологического действия.

### Для цитирования:

Шубина А.А., Орлова Т.Н. Комплекс лантана(III) с 8-оксихинолином: синтез, спектральные свойства и профиль биологической активности // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 31-42.  
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Введение

8-оксихинолин (8-хинолинол) – асимметричный шестичленный кольцевой лиганд [1], один из наиболее известных универсальных хелатирующих агентов [2], часто применяемых в аналитической практике [3], фотонике и фотофизике [4]. Бидентатно координируясь с ионами металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) через кислород гидроксильной группы и азот хинолинового цикла [5], он образует очень устойчивые



комплексные соединения [6] (см. схему 1), логарифм констант устойчивости (в зависимости от рН, используемого растворителя) которых может достигать  $\lg \beta \approx 20-22$  [7]. Более того, наличие фенольной группы придает 8-оксихинолину высокую реакционную способность в электрофильном ароматическом замещении [8], диазотировании и возможность участия в перегруппировках [9].

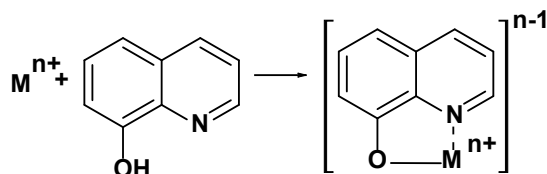


Схема 1. Комплексообразование 8-оксихинолина с металлами.

Выраженная хелатирующая способность предопределила интерес исследователей (начавшийся с XX века к изучению биологических свойств данного лиганда и его комплексов) [10]. Наиболее изученными являются его противогрибковые и антибактериальные свойства [11]. Данная способность объясняется связыванием ионов металлов, являющихся кофакторами микробных ферментов, в устойчивый комплекс [12]. Таким образом, 8-оксихинолин и его производные широко применяются в медицине в качестве местных антисептиков [13], а также в сельском хозяйстве – для защиты растений [14].

Учеными современности 8-оксихинолин и его комплексы оцениваются в качестве перспективных противораковых препаратов, агентов против вируса иммунодефицита человека, лейшманиоза и шистосомоза [15]. Несмотря на то, что исследователями разных стран экспериментально наблюдалась антибактериальная и цитотоксическая активность комплексов переходных элементов с 8-оксихинолином и его производными [16-19], вопрос взаимодействия соединения с конкретной биологической мишенью на данный момент изучен недостаточно.

### Цель работы

Целью данного исследования является синтез, исследование спектральных и аналитических характеристик и профиля возможной биологической активности комплекса La(III) с 8-оксихинолином.

### Экспериментальная часть

Для синтеза исследуемого соединения использованы реактивы: изопропиловый спирт х.ч. 99.8% (АО «ЭКОС-1»), 8-оксихинолин х.ч. (АО «ЛенРеактив»), лантан азотнокислый 6-водный х.ч. (АО «ЛенРеактив»).

**Методика синтеза комплекса La(III) с 8-оксихинолином.** 0.43 г нитрата лантана (III) растворяли в 5 мл дистиллированной воды при постоянном магнитном перемешивании. В полученный раствор прибавили 0.14 г 8-оксихинолина, предварительно растворенного в 5 мл изопропилового спирта. Через 2-3 минуты наблюдали выпадение желтого мелкокристаллического осадка, который отфильтровали



и промыли дистиллированной водой и изопропиловым спиртом, после чего высушивали в сушильном шкафу в течение 2 ч при 60 °С. Масса продукта – 0.19 г, выход составил 68%. Полученное соединение легко растворимо в ДМСО, ДМФА, ацетонитриле, умеренно – в хлороформе, очень мало растворимо в дистиллированной воде и этаноле 96% [20].

### Основная часть

Электронные спектры записаны на спектрофотометре ПЭ 5400-УФ (ООО «ЭКРОСХИМ»), инфракрасные – на приборе Spectrum 65 (Perkin Elmer).

Интерпретация данных ИК-спектров (см. рис. 1, 2) показала отсутствие у полученного соединения пика в  $3047\text{ см}^{-1}$ , соответствующего гидроксильной группе, что подтверждает ее участие в координации. В спектрах лиганда и комплекса присутствуют и ключевые полосы хинолинового ядра в  $1620\text{--}1940\text{ см}^{-1}$  для валентных колебаний  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ , а также внеплоскостные ароматические колебания  $\text{C}-\text{H}$  в области  $900\text{--}650\text{ см}^{-1}$ . Более подробный сравнительный анализ представлен в таблице 1.

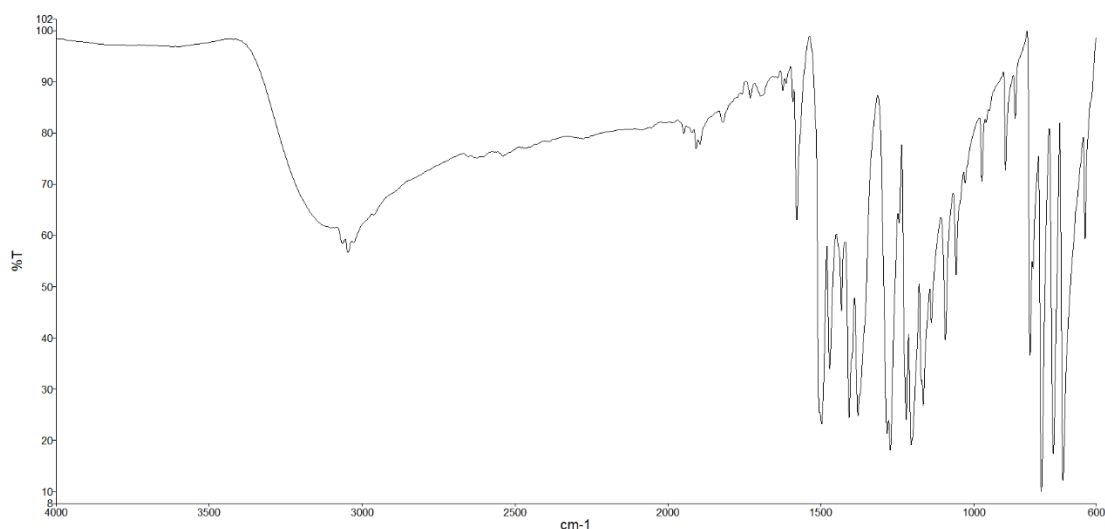


Рис. 1. ИК-спектр 8-оксихинолина (лиганда)

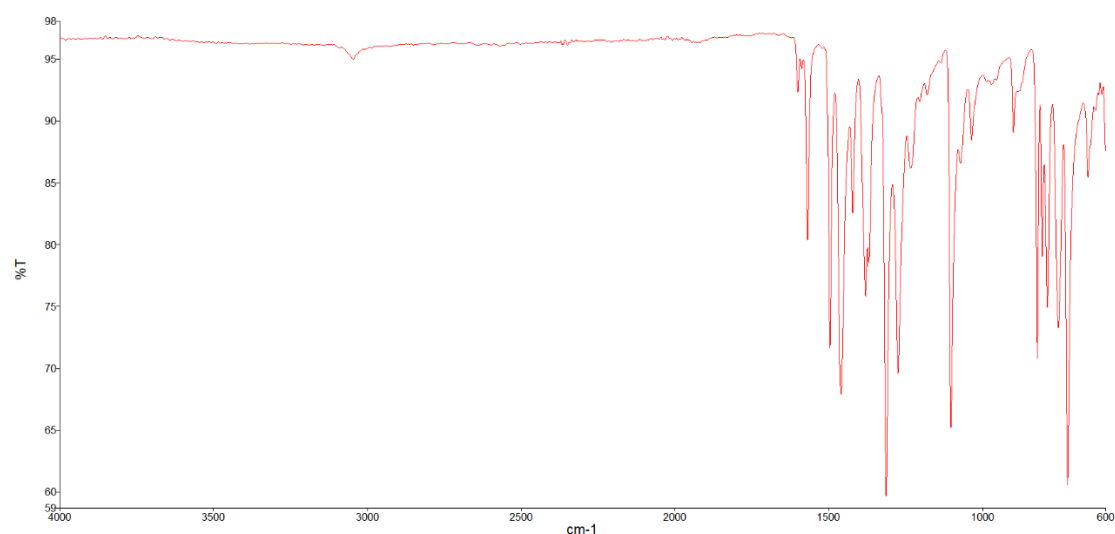
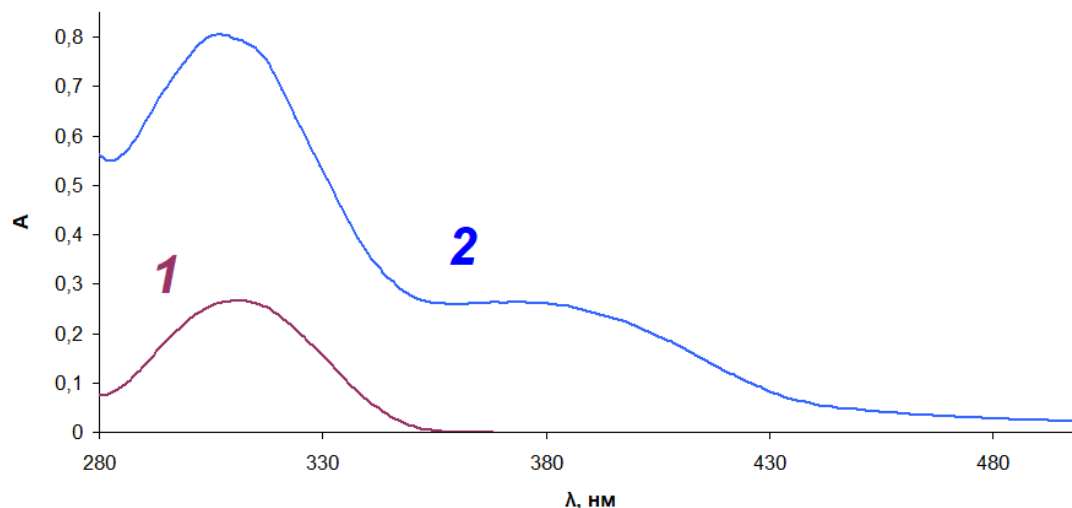


Рис. 2. ИК-спектр комплекса La(III) с 8-оксихинолином

**Таблица 1.** Волновые числа на ИК-спектре 8-оксихинолина и комплекса La(III) с 8-оксихинолином

Колебательная мода	Волновые числа лиганда, см <sup>-1</sup>	Волновые числа комплекса, см <sup>-1</sup>	Интерпретация
$\nu(\text{C-O})$ , фенольный	1244.9 (высокая интенсивность)	1233.8	координация через –ОН с депротонированием
$\text{C=N}$ , $\nu(\text{C=C})$	1624.8	1600.5	участие гетероциклического N хинолинового ядра в координации; перераспределение электронной плотности
соседние ароматические моды	1592.3; 1579.2	1600.5; 1569.0	перераспределение зарядов в хинолиновом ядре при образовании комплекса
O-H	3047.1 (средняя интенсивность)	полное исчезновение	координация через –ОН
область отпечатков пальцев, $\text{La}^{3+}\text{-O}$ , $\text{La}^{3+}\text{-N}$	636.9	657.0	признак связи «металл-лиганд»

Дополнительно структурные изменения, произошедшие при добавлении  $\text{La}^{3+}$  в раствор, подтверждает электронный спектр (см. рис. 3): наблюдается bathochromный сдвиг с  $\lambda_{\text{max}1}=307$  нм до  $\lambda_{\text{max}2}=379$  нм при образовании комплекса. Таким образом, образование координационных связей уменьшает энергетическую щель между ВЗМО (верхней занятой молекулярной орбиталью) и НВМО (нижней вакантной молекулярной орбиталью), что сопровождается возникновением полос переноса заряда.

**Рис. 3.** Электронный спектр 8-оксихинолина (кривая 1) и комплексного соединения La(III) с 8-оксихинолином (кривая 2).

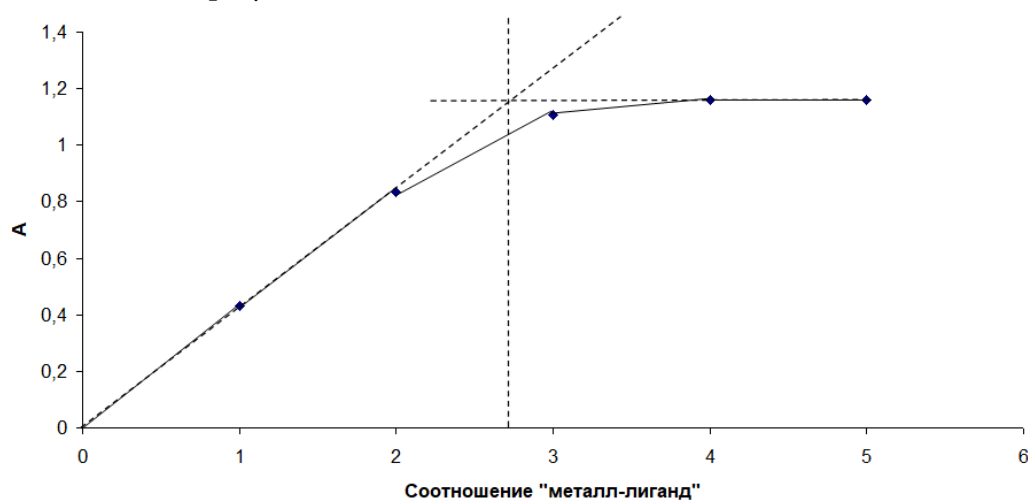
Методом молярных отношений установлено координационное число комплекса лантана (III) с 8-оксихинолином. Исследована зависимость оптической плотности раствора на  $\lambda_{\text{max}}=379$  нм от концентрации лиганда ( $C_l$ ) при постоянной концентрации комплексообразователя ( $C_k$ ) – см. таблицу 2.



**Таблица 2.** Абсорбция растворов комплексообразователя ( $\text{La}^{3+}$ ) и лиганда 8-оксихинолина методом насыщения

№ измерения	V раствора $\text{La}^{3+}$ C=0,01 M, мл	V раствора 8-оксихинолина C=0,05 M, мл	n( $\text{La}^{3+}$ ):n(8-окси- хинолина), моль	V( $\text{H}_2\text{O}$ ), мл	V <sub>общий</sub> , мл	A
1	1	0.2	1:1	0.8	2	0.432
2	1	0.4	1:2	0.6	2	0.836
3	1	0.6	1:3	0.4	2	1.108
4	1	0.8	1:4	0.2	2	1.159
5	1	1	1:5	0	2	1.161

Точка эквивалентности на графике зависимости абсорбции растворов от соотношения количеств лиганда и комплексообразователя (см. рис. 4) равна 3. Таким образом, комплекс образуется в соотношении 1:3.



**Рис. 4.** График зависимости абсорбции растворов, содержащих лиганд и комплексообразователь  $n(\text{La}^{3+}):n(8\text{-оксихинолина})$

Спектрофотометрическим методом определен диапазон устойчивости координационного соединения при различных рН среды. Приготовлена серия растворов комплекса 8-оксихинолина постоянной концентрации исследуемого вещества ( $C=2.1 \cdot 10^{-5}$  M), растворитель – бидистиллированная вода. Буферные растворы с требуемыми значениями рН в интервале 3.0–10.0 готовили на основе индивидуальных буферных систем (ацетатной – для 3.0–5.0, аммиачной – для 9.0–10.0). В нейтральной области (рН 7.0–8.0) применение общедоступных буферных систем было ограничено ввиду их непригодности: ацетатный буфер ( $pK_a = 4.76$ ) не обладает достаточной буферной емкостью при рН > 6, а аммиачный буфер ( $pK_a = 9.25$ ) – при рН < 8.5 [21]. В интервале рН 6.5–8.5 значение рН поддерживалось путем прямого добавления малых количеств разбавленных растворов HCl или NaOH ( $C = 0.1$  M) к исследуемому раствору, содержащему фоновый электролит ( $\text{KNO}_3$ ,  $C = 0.1$  M). Контроль рН осуществлялся потенциометрическим методом. Полученный раствор термостатировали при температуре  $25.0 \pm 0.1$  °C в течение 30 минут для установления равновесия, после чего определяли значения оптической плотности.

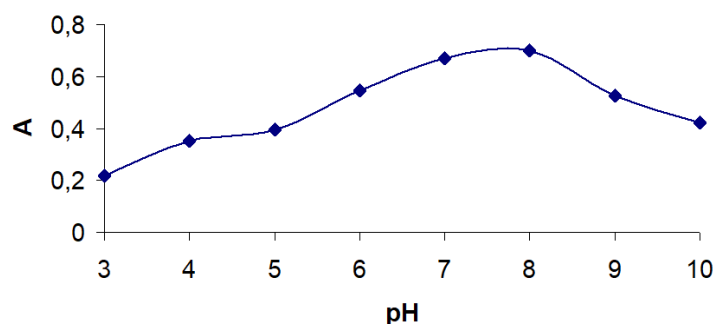


Измерена абсорбция на  $\lambda_{\max}=379$  нм для каждого из растворов, уменьшение которой относительно максимума свидетельствует о низкой устойчивости комплекса при данном значении рН. Данные эксперимента обобщены в таблице 3.

**Таблица 3.** Абсорбция растворов комплексообразователя ( $\text{La}^{3+}$ ) и лиганда 8-оксихинолина методом насыщения

№ пробы	рН	Буферная система	Буферный диапазон системы	A
1	3.0	Ацетатная	3.6-5.6	0.217
2	4.0	Ацетатная	3.6-5.6	0.351
3	5.0	Ацетатная	3.6-5.6	0.396
4	6.0	Ацетатная	3.6-5.6	0.547
5	7.0	рН установлен HCl или NaOH	-	0.671
6	8.0	рН установлен HCl или NaOH	-	0.699
7	9.0	Аммиачная	8.2-10.2	0.526
8	10.0	Аммиачная	8.2-10.2	0.422

График зависимости абсорбции от рН для комплекса лантана с 8-оксихинолином имеет колоколообразную форму (см. рис. 5).

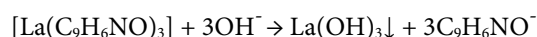


**Рис. 5.** График зависимости рН среды раствора, содержащего комплекс  $\text{La(III)}$  с 8-оксихинолином от значения абсорбции на  $\lambda_{\max}=379$  нм

В кислой среде концентрация ионов  $\text{H}^+$  высокая, и лиганд протонируется, что является конкурирующим по отношению к комплексообразованию процессом:



В щелочной среде, начиная с рН=8, наблюдается тенденция к гидролизу иона  $\text{La}^{3+}$  и образованию сначала мелкодисперсного, а затем и более крупных агломератов гидроксида лантана (III), что также нарушает целостность координационного соединения:



Исследование зависимости устойчивости комплекса лантана(III) с 8-оксихинолином от рН среды важно с точки зрения перспектив биомедицинского применения данного соединения [22]. Таким образом, можно предсказать стабильность и вероятность разрушения комплекса; последнее приводит к высвобождению иона  $\text{La}^{3+}$  и лиганда, что дает возможность целенаправленной доставки [23].

Получены не только практические, но и теоретические данные о комплексообразовании. Проведена оптимизация геометрии (см. рис. 6, 7), а также

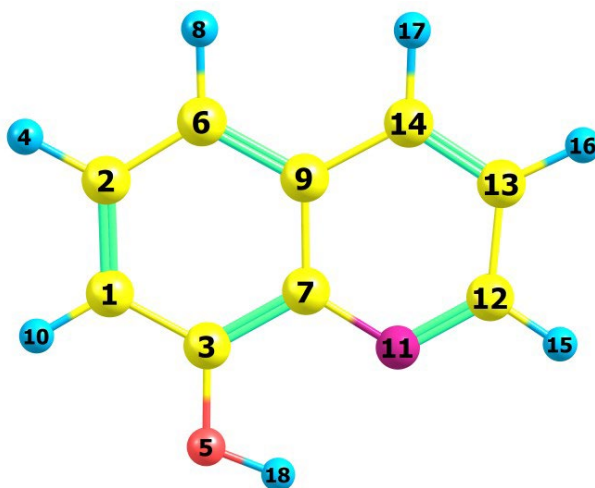


квантово-химический расчет зарядов и величины энергетической щели между ВЗМО и НВМО полуэмпирическим методом PM7 в программе МОРАС [24]. Визуализация структур проводилась в программе ChemCraft v. 1.6. [25].

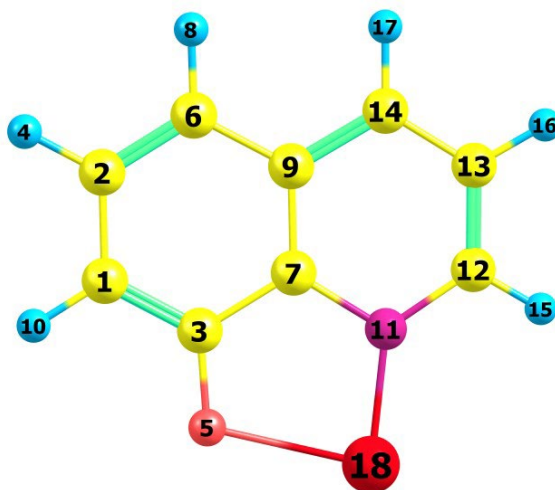
$$\Delta E_{\text{лиганда}} = |E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}| = |36.0628 - 30.8269| = 5.2359 \text{ эВ}$$

$$\Delta E_{\text{комплекса}} = |E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}| = |36.0310 - 32.3806| = 3.6504 \text{ эВ}$$

$$\Delta E_{\text{общее}} = \Delta E_{\text{лиганда}} - \Delta E_{\text{комплекса}} = 1.5855 \text{ эВ}$$



**Рис. 6.** Оптимизированная геометрия молекулы 8-оксихинолина:  $l_{\text{среднее}}(\text{C-H}) = 1.09 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{среднее}}(\text{C-C}) = 1.41 \text{ \AA}$ ,  $l(\text{O-H}) = 1.00 \text{ \AA}$ ,  $l(\text{C-N}) = 1.37 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{H-O-C}) = 40.3^\circ$ .



**Рис. 7.** Оптимизированная геометрия комплекса La(III) с 8-оксихинолином:  $l_{\text{среднее}}(\text{C-H}) = 1.08 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{среднее}}(\text{C-C}) = 1.38 \text{ \AA}$ ,  $l(\text{La}^{3+}-\text{O}) = 2.27 \text{ \AA}$ ,  $l(\text{La}^{3+}-\text{N}) = 1.86 \text{ \AA}$ ,  $l(\text{C-N}) = 1.41 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{O-La-N}) = 81.2^\circ$ .

Исследование зарядов на атомах 8-оксихинолина и его производного с лантаном показало перераспределение электронной плотности (что также подтверждает сравнение длин связей C-C – их уменьшение в случае образования координационной связи с металлом) и координацию не только через гидроксильную группу, но и через азот хинолинового кольца (см. данные таблицы 4): наблюдается более отрицательный заряд на азоте ( $\Delta q_{\text{N}} = 0.453$ ;  $\Delta q_{\text{O}} = 0.426$ ) и положительный на лантане ( $q_{\text{La}} = +1.359$ ). При депротонировании лиганда образуется устойчивое хелатное соединение.

**Таблица 4.** Заряды на 8-оксихинолине и комплексе La(III) с 8-оксихинолином

№ атома	Лиганд		Комплекс	
	Тип атома	Заряд	Тип атома	Заряд
1	C	-0.271	C	-0.300
2	C	-0.068	C	-0.077
3	C	+0.292	C	+0.393
4	H	+0.156	H	+0.150
5	O	-0.448	O	-0.874
6	C	-0.226	C	-0.252
7	C	+0.012	C	+0.010
8	H	+0.161	H	+0.158
9	C	-0.013	C	+0.040
10	H	+0.182	H	+0.175
11	N	-0.373	N	-0.826
12	C	+0.054	C	-0.042
13	C	-0.218	C	-0.144
14	C	-0.103	C	-0.197
15	H	+0.174	H	+0.119
16	H	+0.167	H	+0.153
17	H	+0.163	H	+0.157
18	H	+0.358	La	+1.359

Анализ профиля возможной биологической активности в программе PASS Online [26] для 8-оксихинолина и его координационного соединения с лантаном показал следующее (см. таблицы 5, 6).

**Таблица 5.** Анализ профиля биологической активности 8-оксихинолина

$P_a$	Активность
0.920	Ингибитор гликозилфосфатидилинозитол фосфолипазы D
0.917	Антисеборейное действие
0.910	Ингибитор карбоксипептидазы
0.910	Ингибитор пуллулаказы

Очевидно, что 8-оксихинолин является хелатирующим агентом, и основным механизмом антибактериальной активности данной молекулы является связывание металлов, входящих в состав активного центра жизненно важных ферментов микроорганизмов. Так, карбоксипептидазы ( $P_a=0.910$ ), лизостафины ( $P_a=0.884$ ), пуллулаказы ( $P_a=0.910$ ) оказывают антибактериальный эффект за счет разрушения белков или углеводов в клетке, в то время как гликозилфосфатфатидилинозитол фосфолипаза D (GPI-PLD;  $P_a=0.920$ ) отщепляет якоря, удерживающие белки на мембране. 8-оксихинолин также обладает антисеборейной активностью ( $P_a=0.917$ ), влияя на работу сальных желез.

Когда 8-оксихинолин связывается с лантаном, то молекула стабилизируется за счет рассмотренных ранее структурных изменений. Профиль биологической активности смещается в сторону ферментов антиоксидантной защиты ( $P_a=0.948$  – глутатион

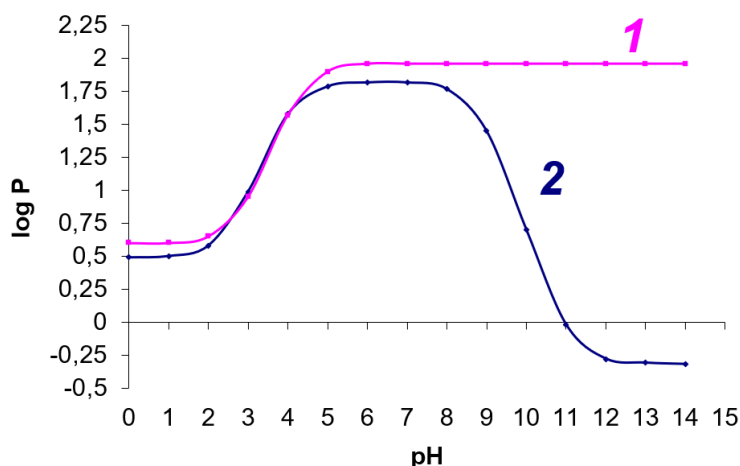


тиолэстераза,  $P_a=0.920$  – монодегидроаскорбат редуктаза) и сигнальных белков, включая никотиновые и ацетилхолиновые рецепторы ( $P_a=0.900$ ). Данное наблюдение свидетельствует о снижении редокс-активности и проявлении более селективных взаимодействий соединения с белковыми мишенями при условии сохранения противомикробных свойств исходного лиганда.

**Таблица 6.** Анализ профиля биологической активности комплекса La(III) с 8-оксихинолином

$P_a$	Активность
0.948	Ингибитор глутатион тиолэстеразы
0.932	Ингибитор гликозилфосфатидилинозитол фосфолипазы D
0.920	Ингибитор карбоксипептидазы
0.920	Ингибитор монодегидроаскорбат редуктазы (НАДН)
0.907	Ингибитор пуллулаказы
0.900	Антагонист никотиновых и ацетилхолиновых рецепторов ( $\alpha 6\beta 3\beta 4\alpha 5$ )

С использованием программы [27] проведено исследование зависимости коэффициента распределения в системе «октанол-вода» ( $\log P$ ) от pH для комплекса лантана с 8-оксихинолином и для исходного лиганда (см. рис. 8). Анализ графиков функции показал, что координационное соединение обладает более высокой биодоступностью в щелочной среде (pH=9-15) в сравнении с исходным веществом.



**Рис. 8.** График зависимости  $\log P$  от pH среды для лиганда (кривая 2) и комплексного соединения (кривая 1).

С помощью сервиса Swiss ADME [28] объекты исследования проверены на биодоступность, основанную на ряде формальных критериев [29-30], позволяющих оценить адсорбцию, оценку потенциального лекарственного препарата по ряду параметров, в том числе фармакокинетических, см. таблицу 7. И лиганд, и комплекс способны преодолевать гематоэнцефалический барьер (ГЭБ), адсорбируются в желудочно-кишечном тракте, соответствуют правилу Липински, Вебера, Этана. Индекс биодоступности Абботта имеет значение 0.55, одинаковое для двух соединений [31], что дополнительно подтверждает соблюдение правил Липински. Комплекс La(III) с 8-оксихинолином проникает через кожу на 0.76 см/с быстрее, чем исходный лиганд.



Таблица 7. Анализ профиля биологической активности комплекса La(III) с 8-оксихинолином

Параметр	Значение параметра для 8-оксихинолина	Значение параметра для комплекса La(III) с 8-оксихинолином
Молекулярная масса	145.16 г/моль	283.06 г/моль
Гастроэнтеральная абсорбция	Высокий показатель	Высокий показатель
Способность проникать через ГЭБ	+	+
Скорость проникновения через кожу	5.75 см/с	6.51 см/с
Соответствие правилу Липински	+	+
Фильтр Гоуза	-	-
Фильтр Вебера	+	+
Фильтр Эгана	+	+
Фильтр Мьюэрге	-	+
Индекс биодоступности Абботта	0.55	0.55

### Выводы

Синтезирован комплекс La(III) с 8-оксихинолином. Анализ ИК-спектров, а также данные квантово-химических расчетов (MORAC 2016 // PM7) подтвердили координацию металла с лигандом через фенольный кислород и азот хинолинового кольца. Максимум поглощения полученного координационного соединения на электронном спектре составил  $\lambda_{\max}=379$  нм, волновые числа на ИК-спектре:  $\nu(\text{C-O})=1233.8$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C})=1600.5$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Ar})=1569.0$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{La}^{3+}\text{-O, La}^{3+}\text{-N})=657.0$ . Дополнительно участие гетероатомов в координации подтверждено изменением заряда в ходе комплексообразования:  $\Delta q_{\text{N}}=0.453$ ;  $\Delta q_{\text{O}}=0.426$ . Величина энергетической щели составила  $\Delta E_{\text{общее}}=1.5855$  эВ. Исследование зависимости абсорбции от pH показало, что комплекс наиболее устойчив в нейтральной среде (pH = 7.0–8.0), что согласуется с его хелатной природой и устойчивостью к гидролизу и протонированию. Установлено, что комплекс La(III) с 8-оксихинолином – более селективный и потенциально менее токсичный аналог исходного лиганда, сохраняющий полезные биохимические свойства своего предшественника и обладающий улучшенными физиологическими параметрами, что делает его перспективным для дальнейших биомедицинских исследований.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

### Список источников

1. Bhagwat A., Butts A., Greve E., Cheung Y., Melief E., Gomez J., Hung D.T., Parish T. 8-Hydroxyquinoline series exerts bactericidal activity against Mycobacterium tuberculosis via copper-mediated toxicity. *ACS Infect. Dis.* 2024, 10(10), 3692–3698. DOI: 10.1021/acsinfecdis.4c00582.



2. **Cipurković A., Horozić E., Marić S., Mekić L., Junuzović H.** Metal Complexes with 8-Hydroxyquinoline: Synthesis and In Vitro Antimicrobial Activity. *Open J. Appl. Sci.* 2021, 11, 1–10. DOI: 10.4236/ojapps.2021.111001.
3. **Elshahed M.S., Toubar S.S., Ashour A.A., El-Eryan R.T.** Novel sensing probe using Terbium-sensitized luminescence and 8-hydroxyquinoline for determination of prucalopride succinate: green assessment with Complex-GAPI and analytical Eco-Scale. *BMC Chem.* 2022, 16(1), 80. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00876-0>
4. **Avetisov R., Kazmina K., Barkanov A.** One-Step Synthesis of High-Pure Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum for Optics and Photonics. *Materials.* 2022, 15, 734. DOI: 10.3390/ma15030734
5. **Ribeiro N., Bulut I., Ugone V., Ferreira L.P.** Promising anticancer agents based on 8-hydroxyquinoline: coordination to metal ions fosters cytotoxic activity. *Front. Chem.* 2023, 11, 1106349. DOI: 10.3389/fchem.2023.1106349.
6. **Côrte-Real L., Martins M., Fontrodona X.** Cu(II) and Zn(II) Complexes of New 8-Hydroxyquinoline Schiff Bases: Structure, Speciation, and Anticancer Potential. *Molecules* 2023, 28, 7894. DOI: 10.3390/molecules28107894.
7. **Lopes J., Romero I., Correia I., Gaspar M.M.** Novel 8-Hydroxyquinoline-Derived V(IV)O, Ni(II), and Fe(III) Complexes: Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity. *Inorganics* 2025, 13, 150. DOI: 10.3390/2304-6740/13/5/150.
8. **Wu D.-F., Liu Z., Ren P., Liu X.-H., Wang N., Cui J.-Z., Gao H.-L.** A new family of dinuclear lanthanide complexes constructed from an 8-hydroxyquinoline Schiff base and  $\beta$ -diketone: magnetic properties and near-infrared luminescence. *Dalton Trans.* 2019, 48, 1392-1403. DOI: 10.1039/C8DT04384A.
9. **Saadeh H.A., Sweidan K.A., Mubarak M.S.** Recent Advances in the Synthesis and Biological Activity of 8-Hydroxyquinolines. *Molecules* 2020, 25(18), 4321. DOI: 10.3390/molecules25184321.
10. **Ramenskaya, L. M., Vladimirova, T. V.** The stability and solubility of cadmium (II)-8-oxyquinoline complexes in water and micellar solutions of sodium dodecyl sulfate. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, 80(6), 904-908. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024406060112>.
11. **Chupakhina, T. A., Katsev, A. M., Kuryanov, V. O.** Synthesis and investigation of antimicrobial activity of 8-hydroxyquinoline glucosaminides. *Russian J. of Bioorg. Chem.* 2012, 38(4), 422-427. DOI: <https://doi.org/10.1134/S106816201204005X>
12. **Ninh, N. H., Sang, D. X. N., Hieu, D. M., Chi, N. T. T.** Anti-microbial activity of some Pt (II) complexes bearing 8-oxyquinoline (8-OQ) and eugenol derivative and 3D-structure of complex [PtCl (8-OQ)(Eugenol)]. *J. Nat. Sci.*, 2024, 118-124. DOI : <https://doi.org/10.18173/2354-1059.2024-0026>
13. **Al-Farhan B.S., Basha M.T., Abdalla E.M.** Synthesis, DFT Calculations, Antiproliferative, Bactericidal and Antioxidant Activities of Mixed-Ligand Metal Complexes Containing 8-Hydroxyquinoline. *Molecules* 2021, 26(16), 4725. DOI: 10.3390/molecules26164725.
14. **Yu, W. Y., Zhang, L. G., Qiu, J. B., Wang, J. X., Chen, C. J., Zhou, M. G.** Effect of carbendazim-8-oxyquinoline-copper, a novel chelate fungicide against *Fusarium graminearum*. *J. of Pest. Sci.*, 2011, 36(3), 385-391.
15. **Ябрир Б., Белхассан А., Лакхлифи Т., Моран С. Г., Буахрин М., Кандия Г. Л.** Определение ингибиторов основной протеазы SARS-CoV-2 в следовых количествах компонентов алжирских растительных лекарственных средств с использованием методов *in silico*. *Фармация и фармакология*, 2025, 13 (1), 56-66. DOI: 10.19163/2307-9266-2025-13-1-56-66
16. **Zhang L., Shi H., Jiang Z.** Ten-Gram-Scale Mechanochemical Synthesis of Ternary Lanthanum Coordination Polymers for Antibacterial and Antitumor Activities. *Front. Chem.* 2022, 10:898324. DOI: 10.3389/fchem.2022.898324.
17. **Zhou X.** Insights of metal 8-hydroxyquinolinol complexes as the potential anticancer drugs. *J. Inorg. Biochem.* 2023, 238, 112051. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.112051.
18. **Gallo E.** Aluminium 8-Hydroxyquinolinolate N-Oxide as a Precursor to Heterometallic Complexes: Synthesis and Characterization. *Molecules.* 2024, 29(2), 451. DOI: 10.3390/molecules29020451.
19. **He J., Zhou T., Cao Y., Zhang Y., Yang W., Ma M.** Study on relationship between fluorescence properties and structure of substituted 8-hydroxyquinoline zinc complexes. *J. Fluorescence* 2018. DOI: 10.1007/s10895-018-2275-7.
20. **ОФС.1.2.1.0005.15 Растворимость.** Государственная фармакопея Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: <https://pharmascopeia.regmed.ru/> (дата обращения: 22.11.2025)
21. **Schollenberger C. J.** Ammonium acetate as a neutral buffered standard. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54(6), 2568-2573. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01345a515>.



22. **Mandal, P., Kretzschmar, J., Drobot, B.** Not just a background: pH buffers do interact with lanthanide ions—a Europium (III) case study. *JBIC J. of Biol. Inorg. Chem.* 2022, 27(2), 249-260. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01930-x>
23. **Kothawade, S., Shende, P.** Coordination bonded stimuli-responsive drug delivery system of chemical actives with metal in pharmaceutical applications. *Coord. Chem. Rev.* 2024, 510, 215851. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215851>.
24. **James J. P. Stewart**, МОРАС2016, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. URL: <http://openморас.net/> (дата обращения: 22.11.2025)
25. **Zhurko G.A., Zhurko D.A.** ChemCraft version 1.6 (build 312). URL: <http://www.chemcraftprog.com/index.html> (дата обращения: 22.11.2025)
26. **Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V.** Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 2014, 50(3), 444-457. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1496-1>
27. **ChemAxon** Log D vs. pH Predictor. ChemAxon. URL: <https://chemaxon.com/products/logd-predictor> (дата обращения: 22.11.2025).
28. **Daina A., Michielin O., Zoete V.** SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Sci. Rep.* 2017, 7, 12717. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep42717>
29. **Odhiambo, D. O., Omosa, L. K., Njagi, E. C., Kithure, J. G., Wekesa, E. N.** In-silico Pharmacokinetics ADME/Tox Analysis of phytochemicals from genus *Dracaena* for their therapeutic potential. *Sci. Afr.* 2025, e02796. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2025.e02796>
30. **Yadav, M., Yadav, P., Yadav, J. P., & Kataria, S. K.** Novel derivatives of *Costus igneus* towards potentiality against diabetes mellitus receptors: ADME/Tox profiling, Computational Docking, and Molecular Dynamics Simulation study. *J. of Taibah Univ. for Sci.* 2024, 18(1), 2370107. DOI: <https://doi.org/10.1080/16583655.2024.2370107>.
31. **Ahmad, I., Dogra, A., Nagpal, T., Sharma, C., Singh, S., Shaiva, N., Luhach, K.** Liposome-like encapsulation of fish oil-based self-nano emulsifying formulation for improved bioavailability. *Appl. Food Res.*, 2025, 5(1), 100745. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.afres.2025.100745>.

Поступила в редакцию 24.11.2025

Одобрена после рецензирования 29.12.2025

Принята к опубликованию 13.01.2026



Научная статья

УДК 547.818.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-43-53

## СИНТЕЗ 2,4,7,9-ТЕТРАФЕНИЛ-4,4a,9,9a-ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНО[2,3-g]ТИОХРОМЕН-5,10(5aH,10aH)-ДИОНА И АНАЛИЗ ЕГО БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Д.Н. Немиров, К.Л. Овчинников

Даниил Михайлович Немиров, аспирант; Константин Львович Овчинников, канд. хим. наук, доцент ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; [dnnemirov@bk.ru](mailto:dnnemirov@bk.ru)

---

**Ключевые слова:**

2H-тиопираны,  
молекулярный докинг,  
гетеро-реакция  
Дильса-Альдера, рецептор  
GABA<sub>B(1)</sub>, аффинность,  
токсичность, PASS-Online

**Аннотация.** Синтезирован 2,4,7,9-тетрафенил-4,4a,9,9a-тетрагидро-тиопирано[2,3-g]тиохромен-5,10(5aH,10aH)-дион. Проведен его молекулярный докинг с рецептором GABA<sub>B(1)</sub>, рассчитана его аффинность и токсичность. Выполнены компьютерные расчеты с использованием программы PASS-Online с целью выявления биологических активностей.

---

**Для цитирования:**

Немиров Д.Н., Овчинников К.Л. Синтез 2,4,7,9-тетрафенил-4,4a,9,9a-тетрагидропирано[2,3-g]тиохромен-5,10(5aH,10aH)-диона и анализ его биологической активности // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 43-53. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

**Введение**

На протяжении многих десятилетий серосодержащие гетероциклы привлекают внимание исследователей в различных областях химии благодаря своим уникальным свойствам, которые способствуют преобразованию функциональных групп для синтеза биологически активных соединений. Эти гетероциклы входят в состав многих antimicrobial препаратов, включая пенициллин. Серосодержащие гетероциклы находят широкое применение в производстве дезинфицирующих средств, антибиотиков, антиоксидантов, красителей и пигментов, а также играют важную роль в фармацевтической промышленности [1].

Хиноны являются перспективными диенофилами, поскольку обладают разнообразными биологическими свойствами, включая antimicrobial и противовоспалительную активность. Структурные модификации хинонов позволяют получать новые соединения с улучшенными фармакологическими характеристиками [2-4].

Особый научный интерес представляют производные соединения 2H-тиопирана, поскольку они составляют основные структурные элементы ряда природных соединений с фунгицидной и фармакологической активностью. Существует ряд фармацевтических



препаратов, содержащих производные тиопирана, среди которых выделяют тазаротен, являющийся основным компонентом крема, применяемого для лечения псориаза и угревой сыпи, а также дорзоламид, который используется в качестве антиглаукомного средства [5]. Наличие в структуре этих соединений двойных связей и двухвалентной серы делает 2*H*-тиопираны перспективными строительными блоками для синтеза каркасных серосодержащих гетероциклов [6]. Поэтому актуальной задачей является разработка методов синтеза этих соединений из легкодоступных исходных соединений и развитие области знаний об их биологической активности. Типичным их представителем является 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5а*H*,10а*H*)-дион.

### Основная часть

Получение производных 2*H*-тиопирана из  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов и диенофилов осуществляется путем гетероциклической реакции Дильса-Альдера. Проведение реакции зависит от количества стадий процесса: при одностадийном варианте реакцию осуществляют при нагревании в толуоле и атмосферном давлении [7], при двухстадийном – при кипении в бензоле и атмосферном давлении [8]. В качестве осерняющего агента используют реактив Лавессона (рис. 1).

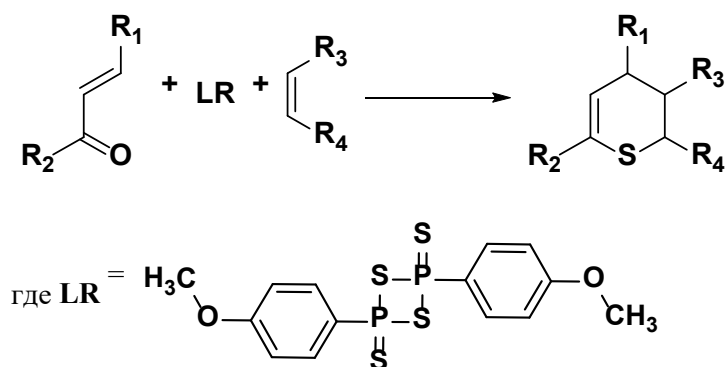


Рис. 1. Схема синтеза тиопиранов по реакции Дильса-Альдера.

Для синтеза 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5а*H*,10а*H*)-диона был использован 1,4-бензохинон в качестве диенофила. В химии циклоприсоединения 1,4-бензохинон широко используется как диполярофил, так и в качестве диенофила. В реакции [4+2] циклоприсоединения процессы могут протекать хемоселективно, взаимодействуя как с карбонильными группами С=О, так и с двойными связями С=С. Но, как правило, реакции с различными 1,3-диенами и гетеродиенами протекают по механизму присоединения двойной связи С=С [9].

Была опробована одnoreакторная методика [7] синтеза 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5а*H*,10а*H*)-диона по гетеро-реакции Дильса-Альдера халкона, реактива Лавессона и 1,4-бензохинона в качестве диенофила. Реакцию проводили при температуре 65-70 °С на водяной бане, при непрерывном перемешивании, атмосферном давлении, в толуоле в качестве растворителя в течение 4-6 часов при мольных соотношениях: халкон: реактив Лавессона: 1,4-бензохинон = 1:0.5:0.5; 1:0.5:1; 1:0.5:2. (рис. 2).

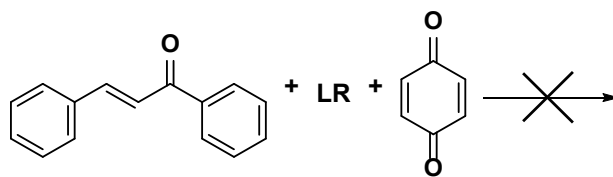


Рис. 2. Схема одnoreакторного синтеза 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона.

Анализ реакционной смеси с методом тонкослойной хроматографии показал отсутствие продукта. Вероятной причиной этого является конкурентное взаимодействие осережняющего агента – реактива Лавессона – с 1,4-бензохиноном.

Для исключения взаимодействия реактива Лавессона с 1,4-бензохиноном было опробовано проведение синтеза 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона по двухстадийной методике [8]. На первой стадии смесь халкона и реактива Лавессона кипятили в бензоле в течение 1-1.5 часов до образования темно-синего раствора димера тиохалкона в результате тионирования  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона. На второй стадии к раствору димера тиохалкона прибавляли 1,4-бензохинон и кипятили еще около часа (контроль реакции по ТСХ). Реакцию проводили при мольных соотношениях: халкон: реактив Лавессона: 1,4-бензохинон = 1:0.5:0.5; 1:0.5:1; 1:0.5:2. (рис. 3)

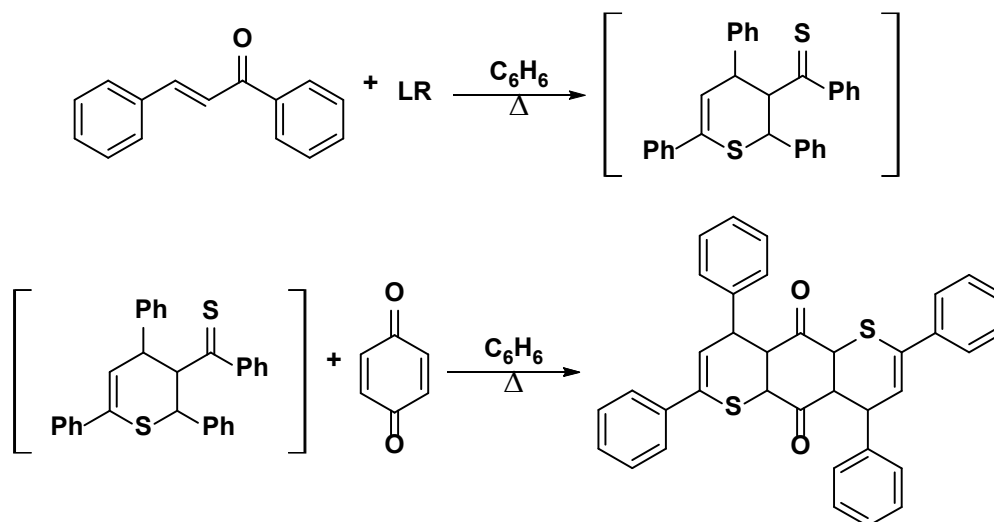


Рис. 3. Схема двухстадийного синтеза 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона.

Проведение синтеза по данной методике при мольных соотношениях: халкон: реактив Лавессона: 1,4-бензохинон = 1:0.5:1; 1:0.5:2 привело к сильному осмолению продукта. При изменении мольного соотношения: халкон: реактив Лавессона: 1,4-бензохинон = 1:0.5:0.5 было достигнуто селективное протекание реакции и образование целевого продукта.

Структуру полученного 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона подтвердили методами ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии. Данные методы являются высокоинформативными в установлении состава и основных структурных фрагментов молекулы, но не позволяют определить её пространственную конфигурацию.



Для определения наиболее вероятной конфигурации соединения было проведено квантово-химическое моделирование с использованием программы ORCA, версия 6.1.0 [10-12] методом DFT, функционал REVPBE0 (обновленный метод PBE0) [13, 14] с дисперсионной поправкой Grimme D4 [15, 16] в валентно-расщепленном трёхэкспоненциальном 3 $\zeta$  базисе с поляризационными функциями def2-TZVPD [17-19]. В расчетах применялись аппроксимации кулоновских взаимодействий и обменных HF-интегралов методом RIJCOSX [20] в дополнительном базисе Def2/J [21].

Было проведено моделирование 6 конфигураций синтезированного 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аH,10аH)-диона и рассчитаны их термодинамические параметры для температуры 298.15 К. Результаты представлены в таблице 1.

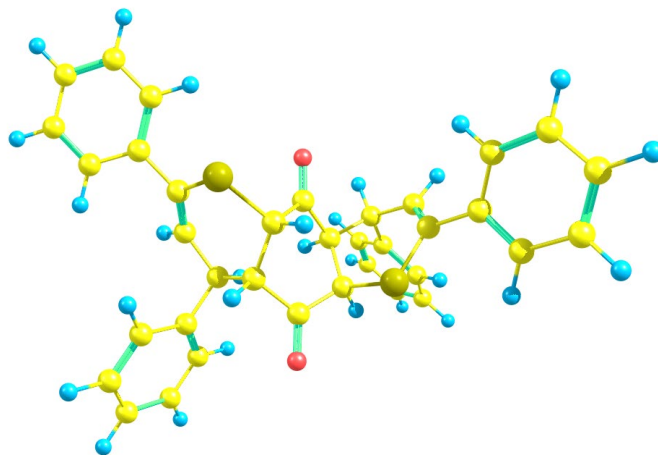
Сравнение термодинамической устойчивости частиц проводили по свободной энергии Гиббса образования при температуре 298.15 К. Нулевое значение было присвоено изомеру 4 (таблица 1), имеющему минимальное значение свободной энергии Гиббса. Этому же изомеру соответствует и минимальное значение полной энергии.

**Таблица 1.** Расчет термодинамических параметров для 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аH,10аH)-диона при температуре 298.15 К.

№ п/п	Конфигурация молекулы	Total energy, Eh	H, Eh	S, Eh	G, Eh	$\Delta G$ , кДж/моль
1		-2335.515405	-2334.940103	0.089324	-2335.0294280	19.10
2		-2335.501754	-2334.925784	0.089518	-2335.015302	60.05
3		-2335.515671	-2334.938928	0.091183	-2335.030112	21.17
4		-2335.520967	-2334.944525	0.093650	-2335.038176	0
5		-2335.517607	-2334.940573	0.092304	-2335.032877	13.91
6		-2335.519495	-2334.943094	0.092192	-2335.035286	7.58



Согласно принципу минимизации энергии Гиббса, именно эта структура будет преимущественно формироваться в ходе реакции, поскольку обладает наивысшей термодинамической стабильностью в сравнении с альтернативными вариантами. Данная конфигурация представлена на рисунке 4.



**Рис. 4.** Наиболее устойчивая конфигурация 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидроиндолино[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аH,10аH)-диона.

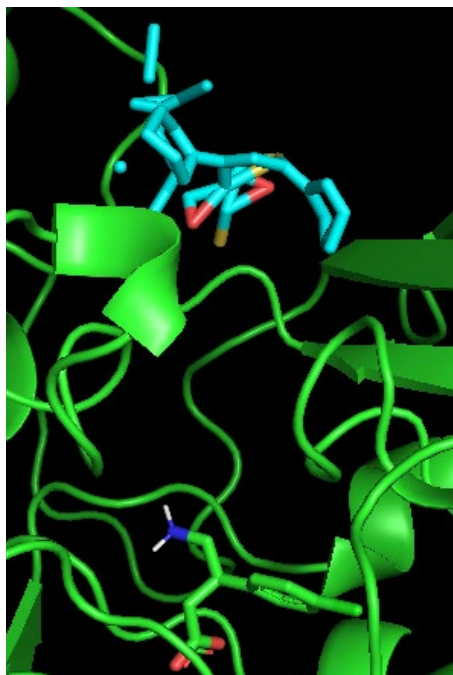
Для оценки биологической активности применяют молекулярный докинг и программу PASS-Online.

Молекулярный докинг представляет собой инструмент в структурной биологии и фармацевтической химии, позволяющий предсказать взаимодействие малых молекул с макромолекулами, такими как белки [22, 23]. Результатом молекулярного докинга является определение аффинности связывания лиганда с рецептором. Аффинность связывания соединения с белком является критически важным параметром, который определяет его потенциальную биологическую активность. Высокая аффинность может указывать на более эффективное связывание и, следовательно, более выраженный терапевтический эффект [24-27].

GABA<sub>B</sub>-рецепторы, являясь метаболотропными рецепторами, играют ключевую роль в модуляции нейротрансмиссии. Белок GABA<sub>B(1)</sub> является одной из субъединиц этого рецептора. Взаимодействие GABA<sub>B(1)</sub> с различными лигандами может оказывать влияние на нейрпатологические состояния, такие как эпилепсия, тревожные расстройства и шизофрения. Поэтому исследование возможных ингибиторов или модуляторов этого рецептора с использованием молекулярного докинга представляет научный интерес [28].

Нами был проведен молекулярный докинг полученного 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидроиндолино[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аH,10аH)-диона с GABA<sub>B(1)</sub> рецептором. Оценка аффинности данного вещества была проведена с использованием программы AutoDock Vina [29, 30]. В результате аффинность данного вещества составила –8.7 ккал/моль, свидетельствующая о прочном связывании с белком.

Расположение 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидроиндолино[2,3-*g*]тиохромен 5,10(5аH,10аH)-диона в молекуле белка по отношению к расположению уже изученной молекулой баклофена и представлена на рисунке 5.



**Рис. 5.** Расположение 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона в молекуле белка GABA<sub>B(1)</sub>.

Помимо аффинности, не менее важным аспектом является оценка токсичности соединений. Многие хиноновые производные обладают выраженной биологической активностью, но могут также проявлять токсические эффекты. Подходы, основанные на молекулярном докинге, могут быть использованы для предсказания потенциальной токсичности, что критически важно для ранних этапов разработки лекарств. Например, анализ взаимодействия хинонов с ферментами, связанными с токсичными метаболическими путями, может помочь выявить риски, связанные с использованием этих соединений в клинической практике [31].

Была проведена оценка на токсичность с помощью программы ProTox-3.0 (Prediction of Toxicity of Chemicals) [32]. В результате данного анализа было выявлено, что вещество относится к 4 классу токсичности, что говорит о его относительной безопасности.

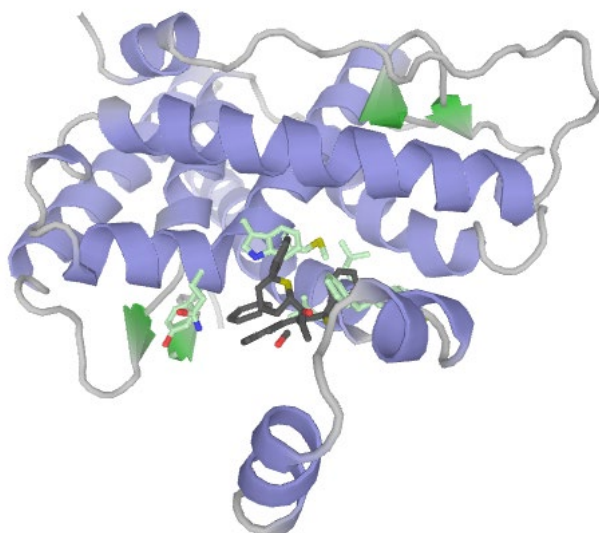
Также с целью выявления потенциальных биологических активностей синтезированного нами вещества были выполнены компьютерные расчеты с использованием программы PASS-Online. Программный пакет PASS использует методы Байесовской вероятности определения биологической активности выбранного соединения [33]. Результаты расчетов показали высокую вероятность активности соединения в различных биологических системах: в частности, значение  $P_a$  составило 0.865 для ингибирования фактора D комплемента, что указывает на значительный потенциал данного вещества в модуляции иммунных ответов; также было получено значение  $P_a$  равное 0.828 для ингибирования аспульвинондиметилаллилтрансферазы, что свидетельствует о возможности его применения в терапии заболеваний, связанных с нарушениями метаболизма; наконец, значение  $P_a = 0.817$  указывает на активность в качестве ингибитора тестостерон-17 $\beta$ -дегидрогеназы, что открывает перспективы для использования данного соединения в эндокринной терапии.



Возможные белковые мишени для синтезированного соединения были определены с использованием нового протокола докинга белок-лиганд Galaxy Sagittarius, доступного на веб-сервере Galaxy Web [34-36]. Для предварительной оптимизации 3D-структур соединений применялись методы молекулярной механики в силовом поле MM2, что позволило улучшить геометрию и минимизировать энергию. Докинг проводился в двух режимах: предсказание совместимости связывания и повторная оценка с использованием докинга.

В процессе докинга генерируется множество потенциальных конфигураций лигандов, некоторые из которых сразу отсекаются из-за столкновений с молекулой белка. Оставшиеся варианты оцениваются с помощью функции оценки, которая принимает текущее положение лигандов как входные данные и возвращает числовое значение, отражающее вероятность того, что данное положение соответствует благоприятному связыванию. Современные алгоритмы докинга используют три основных типа оценочных функций: основанные на силовых полях, эмпирические и статистические. Большинство из них базируются на принципах физики силовых полей молекулярной механики и оценивают энергию взаимодействия в пределах сайта связывания. Различные компоненты энергии решения докинга могут быть представлены в виде уравнения:

$$\Delta G_{bind} = \Delta G_{solvent} + \Delta G_{conf} + \Delta G_{int} + \Delta G_{rot} + \Delta G_{t/t} + \Delta G_{vib}.$$



**Рис. 6.** Расположение 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидропирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диола в белковых мишенях.

Результаты докинга для десяти комплексов мишень-лиганда, включая минимальные значения свободной энергии связывания ( $\Delta G_{bind}$ ) и лучшие оценки взаимодействия белок-лиганд, представлены в таблице 2. Прогнозируемые белковые мишени обозначены с помощью ID-идентификаторов из Protein Data Bank (PDB) и базы данных UniProt. Таким образом, данное соединение может рассматриваться как перспективный кандидат для скрининга в поисках новых терапевтических агентов для лечения онкологических заболеваний.



**Таблица 2.** Результаты протеин-лигандного докинга Galaxy Sagittarius на базе Galaxy Web для соединения 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона.

Идентификатор протеина PDB ID	Идентификатор протеина UniProt ID	Предокингвая оценка протеин-лигандного взаимодействия (Predockscore)	Свободная энергия связывания, ккал/моль (Dockingscore)	Общая оценка протеин-лигандного взаимодействия
6bmm	Q5W0Z9	0.060	-4.709	476.894
6bw5	Q9H3H5, Q9H3H5	0.075	-4.709	476.763
6btq	P13497, P13497	0.047	-4.709	476.185
1os2	P39900, P39900	0.059	-4.709	475.644
1hna	P28161	0.053	-4.708	476.185
2hi4	P05177	0.048	-4.708	475.644
3a73	P02768, P02768	0.051	-4.708	475.934
1soj	Q13370, Q13370	0.056	-4.708	476.359
2n27	P0DP23	0.066	-4.708	477.416
3rpn	Q9Y2Q3, Q9Y2Q3	0.062	-4.707	476.946

### Экспериментальная часть

В работе были использованы коммерчески доступные реактивы: 1,4-бензолдиол, х.ч., (ГОСТ 19627-74), двуххромовокислый калий, х.ч., (ГОСТ 4220-75), серная кислота, х.ч., (ГОСТ 4204-77), хлороформ, х.ч., (ТУ 2631-066-44493179-01), кальций хлористый безводный (ТУ 6-09-4711-81), анизол, ч., (ТУ 6-09-11-1430-80), пентасульфид фосфора, (ГОСТ 7200-78), ацетофенон, (ГОСТ 16307-79), бензальдегид, (ГОСТ 157-78), гидроксид натрия, ч.д.а., (ГОСТ 4328-77), бензол, ч.д.а., (ГОСТ 5955-75), дихлорметан, ч.д.а., (ТУ 20.14-295-44493179-2022), эфир диэтиловый, ч.д.а., (ТУ 2600-001-43852015).

Тонкослойная хроматография осуществлялась на пластинках «Sorbfil ПТСХ-П-В-УФ», элюент петролейный эфир : этилацетат = 3:1. ИК спектр был записан на приборе ИК Фурье Perkin Elmer «Spectrum Two» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР записаны на ЯМР-спектрометре Bruker DRX 400. В качестве растворителя использован ДМСО-*d*<sub>6</sub>. Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе SCIEX «TripleTOF 5600+» метод ионизации – электрораспыление, напряжение на капилляре 4.5 кВ в режиме регистрации положительных ионов, диапазон сканирования масс *m/z* 100-1000 Да.

Для проведения молекулярного докинга полученного 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-*g*]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона с GABA<sub>В(1)</sub> рецептором были выполнены следующие этапы. На первом этапе лиганд был загружен в виде трехмерной структуры SDF-файлом из программы PubChem и оптимизирован с использованием инструмента Ligands Input в пакете AutoDock (AD) 4. Вторым этапом стала подготовка белковой молекулы. Структура белка GABA<sub>В(1)</sub> была получена из Protein Data Bank (PDB) [37]. Файл в формате \*.pdb был преобразован в формат \*.pdbqt с помощью инструментов MGL. Перед проведением докинга к молекуле рецептора были добавлены полярные атомы водорода. Затем была создана трехмерная аффинная сетка, расположенная в геометрическом центре белка-мишени (координаты *x* = 54, *y* = 54, *z* = 84).



На заключительном этапе происходило взаимодействие белка и лиганда. Для анализа взаимодействия использовался визуализатор PyMol, который позволил изучить стыковку молекулы белка и лиганда. После завершения процесса поиска стыковки из множества полученных вариантов была выбрана наилучшая конформация, соответствующая наиболее плотному кластеру с минимальной энергией связи. Число вариантов конформаций для поиска было установлено на 500.

**Методика синтеза 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-g]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона.** В коническую колбу на 10 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, загружали 0.25 г халкона (1.2 ммоль), полученного по методике [38], 0.243 г реактива Лавессона (0.6 ммоль), полученного по методике [39], 5 мл бензола и кипятили в течение 1.5 часов до образования темно-синего раствора димера тиохалкона. Далее к реакционной смеси добавляли 0.0648 г 1,4-бензохинона, полученного по методике [40], и кипятили еще около часа. Полнота прохождения реакции контролировалась тонкослойной хроматографией. Для выделения целевого продукта удаляли растворитель под вакуумом, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием дихлорметана в качестве элюента. Образовавшийся смолистый остаток растирали с минимальным количеством диэтилового эфира до кристаллизации, после чего отфильтровывали выпавший осадок. Продукт – светло-розовый порошок. Чистота целевого продукта была подтверждена тонкослойной хроматографией,  $R_f = 0.62$ . Выход 22.8 мг (7%).  $T_{пл} = 193-195$  °С. ИК-спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3081 – 3026 (C–H); 1617.5 (C=C); 1593.97, 1490.22 (Ar); 1685.17 (C=O); 1231.23 (C–CO–C); 693.09 ( $C_{Ar}=C$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д., J, Гц): 8.02 (д, 2H, Ar, J = 8.8); 7.70 (т, 1H, Ar, J = 7.3); 7.63 – 7.48 (м, 5H, Ar); 7.49 – 7.33 (м, 6H, Ar); 7.26 (т, 3H, Ar, J = 7.2); 7.23 – 7.09 (м, 3H, Ar); 6.93 – 6.86 (м, 2H, Ar); 6.42 (д, 2H, CH–C–Ph, J = 6.5); 4.97 (дд, 2H, CH–C=O, J = 11.3, 4.5); 4.74 (д, 2H, CH–Ph, J = 11.3); 4.26 (дд, 2H, CH–C=O, J = 6.6, 4.4). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 198.50 (2C), 139.86, 139.60, 138.27, 136.69, 134.10, 133.57, 129.19, 129.16, 128.75 (2C), 128.53 (2C), 128.47 (2C), 128.35 (2C), 128.22 (2C), 128.11 (2C), 127.54 (2C), 127.22 (2C), 125.92 (2C), 120.61 (2C), 49.08 (2C), 44.13 (2C), 42.27 (2C). Масс-спектр (ESI),  $m/z$ : найдено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 557.1603, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 557.1609.

## Выводы

Разработана методика синтеза 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-g]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-диона. Определен наиболее устойчивый стереоизомер. Проведен его молекулярный докинг с рецептором GABA $_{B(1)}$ , в результате чего рассчитана аффинность, составившая –8.7 ккал/моль и свидетельствующая о прочном связывании с белком. Определена токсичность класса 4, свидетельствующая о его относительной безопасности. Выполнены компьютерные расчеты с использованием программы PASS-Online, которые показали, довольно большое количество вариантов со значением значение  $P_a$  выше 0.8. Таким образом, 2,4,7,9-тетрафенил-4,4а,9,9а-тетрагидротиопирано[2,3-g]тиохромен-5,10(5аН,10аН)-дион может рассматриваться как перспективный объект для дальнейших биологических испытаний *in vitro*.



## Список источников

1. Mousavi-Ebadia M., Safaei-Ghomi J., Nejad M.J. Synthesis of thiopyran derivatives via [4+2] cycloaddition reactions. *RSC Adv.*, 2025, 15(14), 11160-11188. DOI: 10.1039/D5RA01222H.
2. Сторожок Н.М., Друлле А.Я., Логин И.Я., Дреггерис И.Я., Храпова Н.Г., Бурлакова Е.Б. Антиоксидантная активность природных и синтетических хинонов. *Вопр. биомедицинской химии*, 1995, 41(1), 16-21.
3. Федоров С.Н., Боуд А.М., Донг З., Радченко О.С., Шубина Л.К., Стоник В.А. Пат. РФ № 2411229, 2011.
4. Ибрагимова Т.В. Хиноны и хиноидные соединения. *Изв. ЧГПУ, сер. 2. Естественные и технические науки*, 2020, 104-107.
5. Stoikov I.I., Antipin I.S., Burilov V.A., et al. Organic Chemistry in Russian Universities. Achievements of Recent Years. *Russ. J. Org. Chem.*, 2024, 60(8), 1361-1584. DOI: 10.31857/S0514749224020058.
6. Карпов И.Д., Овчинников К.Л., Колобов А.В. Однореакторный синтез 2H-тиопиранов из  $\beta$ -аминоенонов. *Изв. АН, сер. хим.*, 2023, 72(5), 1279-1282.
7. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L. A convenient synthesis of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid derivatives. *Rus. Chem. Bull.*, 2019, 68(3), 606-609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
8. Karakasa T., Motoki S. Chemistry of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Thione Dimers. 2. Reactions of Thiochalcones and 2-Arylidene-1-thiotetralones with Some Olefins and the Parent Ketones of the Thiones. *J. Org. Chem.*, 1979, 44(23), 4151-4155. DOI: 10.1021/jo01337a029.
9. Mloston G., Urbaniak K., Urbaniak P., Marko A., Linden A., Heimgartner H. First thia-Diels-Alder reactions of thiochalcones with 1,4-quinones. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, 14(1), 1834-1839. DOI: 10.3762/bjoc.14.156.
10. Neese F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Molec. Sci.*, 2012, 2(1), 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81.
11. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.*, 2020, 152, 224108. DOI: 10.1063/5.0004608.
12. Neese F. Software update: The ORCA program system – Version 6.0. *WIREs Comput. Molec. Sci.*, 2025, 15(2), e70019. DOI: 10.1002/wcms.70019.
13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18), 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
14. Ernzerhof, M. Scuseria G.E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(11), 5029. DOI: 10.1063/1.478401.
15. Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Neugebauer H., Spicher S., Bannwarth C., Grimme S.A. Generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *J. Chem. Phys.*, 2019, 150(15), 154122. DOI: 10.1063/1.5090222.
16. Caldeweyher E., Mewes J.M., Ehlert S., Grimme S. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(16), 8499-8512. DOI: 10.1039/D0CP00502A.
17. Weigend, F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7(18), 3297-3305. DOI: 10.1039/B508541A.
18. Rappoport, D., Furche F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *J. Chem. Phys.*, 2010, 133, 134105. DOI: 10.1063/1.3484283.
19. Rappoport, D. Property-optimized Gaussian basis sets for lanthanides. *J. Chem. Phys.*, 2021, 155(12), 124102. DOI: 10.1063/5.0065611.
20. Neese, F., Kossmann S. Efficient Structure Optimization with Second-Order Many-Body Perturbation Theory: The RIJCOSX-MP2 Method. *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, 6(8), 2325-2338. DOI: 10.1021/ct100199k.
21. Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8(9), 1057-1065. DOI: 10.1039/b515623h.
22. Голдаева К.В. Молекулярный докинг в медицине. Обзор литературы. *JBG*, 2024, 4(26), 1-14. DOI: 10.60797/jbg.2024.26.6.



23. **Agu P.C., Afiukwa C.A., Orji O.U.** Molecular docking as a tool for the discovery of molecular targets of nutraceuticals in diseases management. *Sci. Rep.*, 2023, 13(1), 13398. DOI: 10.1038/s41598-023-40160-2.
24. **Aghajani J., Farnia P.** Molecular Dynamic Simulations and Molecular Docking as a Potential Way for Designed New Inhibitor Drug without Resistance. *Tanaffos*, 2022, 21(1), 1-14.
25. **Tessaro F., Scapozza L.** How 'Protein-Docking' Translates into the New Emerging Field of Docking Small Molecules to Nucleic Acids? *Molecules*, 2020, 25(12), 2749. DOI: 10.3390/molecules25122749.
26. **Bender B.J., Gahbauer S., Lutten A.** A practical guide to large-scale docking. *Nat. Protoc.*, 2021, 16(10), 4799-4832. DOI: 10.1038/s41596-021-00597-z.
27. **Meli R., Morris G.M., Biggin P.C.** Scoring Functions for Protein-Ligand Binding Affinity Prediction using Structure-Based Deep Learning: A Review. *Front. bioinform.*, 2022, 2, 885983. DOI: 10.3389/fbinf.2022.885983.
28. **Ong J., Kerr D.I.** Clinical Potential of GABAB Receptor Modulators. *CNS Drug Rev.*, 2005, 11(3), 317-334. DOI: 10.1111/j.1527-3458.2005.tb00049.x.
29. **Hvastkovs E.G., Rusling J.F.** Modern Approaches to Chemical Toxicity Screening. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2017, 3(1), 18-22. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.03.013.
30. **Eberhardt J., Santos-Martins D., Tillack A.F., Forli S.** AutoDock Vina 1.2.0: New Docking Methods, Expanded Force Field, and Python Bindings. *J. Chem. Inf. Model*, 2021, 61(8), 3891-3898. DOI: 10.1021/acs.jcim.1c00203.
31. **Trott O., Olson A.J.** AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *J. Comput. Chem.*, 2010, 31(2), 455-461. DOI: 10.1002/jcc.21334.
32. **Banerjee P., Kemmler E., Dunkel M., Preissner R.** ProTox 3.0: a webserver for the prediction of toxicity of chemicals. *NAR*, 2024, 52(1), 513-520. DOI: 10.1093/nar/gkae303.
33. **Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V.** Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2014, 50(3), 444-457. DOI:10.1007/s10593-014-1496-1.
34. **Seok C., Baek M., Steinegger M., Park H., Lee G.R., Won J.** Accurate protein structure prediction: what comes next? *Bio Design*, 2021, 9(3), 47-50. DOI: 10.34184/kssb.2021.9.3.47.
35. **Shin W.H., Lee G.R., Heo L., Lee H., Seok C.** Prediction of Protein Structure and Interaction by GALAXY protein modeling programs. *Bio Design*, 2014, 2(1), 1-11.
36. **Ko J., Park H., Heo L., Seok C.** Galaxy WEB server for protein structure prediction and refinement. *Nucleic Acids Res.* 2012, 40(1), 294-297. DOI: 10.1093/nar/gks493.
37. **Meng E.C., Polacco B.J., Babbitt P.C.** Superfamily active site templates. *PROTEINS*, 2004, 55(4), 962-976. DOI: 10.1002/prot.20099.
38. **Беккер Г., Бергер В., Домшке Г.** Органикум: Практикум по орган. химии В 2-х т. Москва : Мир, 1979, 992 с.
39. **Sava M.P., Levinson M.I.** Thionation reactions of Lawesson's reagents. *Tetrahedron*, 1985, 41(22), 5061-5087.
40. **Прянишников Н.Д.** Практикум по органической химии. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956, 244 с.

Поступила в редакцию 29.01.2026

Одобрена после рецензирования 26.02.2026

Принята к опубликованию 16.03.2026



Научная статья

УДК 675.043.84+66.092-977

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-54-65

## ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДНОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА ШИН НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

М. И. Маркин, М. Е. Соловьев, В. В. Соловьев

Маркин Максим Игоревич, аспирант; Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор; Владимир Валентинович Соловьев, канд. техн. наук, доцент  
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88, markinmi@ystu.ru

**Ключевые слова:** пигмент, оксид железа, отход, пигментные свойства

**Аннотация.** В настоящей работе представлено комплексное исследование возможности и эффективности использования твердого углеродного остатка (пиролизата), полученного в процессе низкотемпературного пиролиза изношенных автомобильных шин, в качестве функционального наполнителя в рецептурах резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) марок БНКС-18АМН и БНКС-28АМН. Актуальность работы обусловлена необходимостью решения экологической проблемы утилизации полимерных отходов и поиска экономически эффективных альтернатив традиционным маркам технического углерода, производимым из ископаемого сырья. В ходе исследования изучены физико-химические характеристики пиролизного углерода, включая его дисперсность и поверхностную активность. С применением методов виброреометрии (MDR-2000), равновесного набухания и физико-механических испытаний проведен сравнительный анализ кинетики вулканизации и свойств вулканизатов, содержащих пиролизат, по сравнению с эталонными смесями, наполненными техническим углеродом П 803, каолином и мелом. Установлено, что пиролизат, обладая специфической химией поверхности и высоким содержанием зольной фракции (включая оксид цинка и сульфиды), оказывает существенное влияние на индукционный период и скорость вулканизации, выступая не только как наполнитель, но и как вторичный активатор процесса сшивания. Показано, что при условии оптимизации дисперсности и корректировки вулканизирующей группы возможна эффективная замена малоактивных наполнителей и частичная замена полуактивного техуглерода без критического снижения эксплуатационных характеристик резин, что открывает перспективы для создания ресурсосберегающих технологий в производстве резинотехнических изделий.

### Для цитирования:

Маркин М.И., Соловьев М.Е., Соловьев В.В. Влияние твердого углеродного остатка пиролиза шин на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 54-65. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>



## Введение

Проблема накопления отходов полимерных материалов, и в частности, изношенных автомобильных шин, является одним из наиболее серьезных вызовов для современной цивилизации, затрагивающим как экологические, так и экономические аспекты устойчивого развития. Автомобильные шины представляют собой сложные многокомпонентные композиционные изделия, основу которых составляет сшитая (вулканизованная) полимерная матрица. Пространственная трехмерная сетка, образованная прочными серными связями (моно-, ди- и полисульфидными), придает материалу уникальные упруго-прочностные свойства, термостабильность и химическую стойкость, однако именно эти характеристики делают шины крайне устойчивыми к естественному биологическому разложению и воздействию факторов окружающей среды [1-3].

В естественных условиях период деструкции шинной резины может превышать столетие, при этом полигоны захоронения таких отходов становятся источниками повышенной пожарной опасности и средой обитания для переносчиков инфекционных заболеваний. Кроме того, захоронение шин является нерациональным расходом ценных углеводородных ресурсов, затраченных на их производство. В этом контексте рециклинг выступает не просто как способ минимизации экологического ущерба, но и как источник вторичного сырья – «городская добыча ресурсов» (urban mining) [4, 5].

Среди существующих методов утилизации (регенерация, механическое измельчение в крошку, сжигание с рекуперацией энергии, регенерация) особое место занимает пиролиз – процесс термического разложения органических соединений в бескислородной среде. В отличие от сжигания, пиролиз позволяет вернуть вещество в химический оборот, разлагая полимерную цепь на низкомолекулярные фракции: пиролизный газ (смесь  $H_2$ ,  $CH_4$  и др.), жидкую фракцию (смесь углеводородов, аналог синтетической нефти) и твердый углеродный остаток (char или pyrolytic carbon black –  $C_p$ ) [6, 7]. Именно твердый остаток представляет наибольший интерес для резиновой промышленности, так как потенциально может замкнуть цикл углерода, вернувшись в производство новых резиновых смесей.

Процесс пиролиза шин является сложным комплексом параллельных и последовательных радикальных реакций деструкции, изомеризации, циклизации и карбонизации. Химический состав и структура образующегося твердого остатка критически зависят от температурного режима и скорости нагрева [1, 2, 8].

При нагревании резины выше температуры  $300\text{ }^\circ\text{C}$  начинается термическая диссоциация связей S-S и C-S, энергия которых (около  $270\text{ кДж/моль}$ ) ниже энергии связей C-C основной цепи (около  $350\text{ кДж/моль}$ ). Это приводит к разрушению вулканизационной сетки и началу деструкции макромолекул натурального (НК) и синтетических каучуков. На практике применяются два основных температурных диапазона пиролиза изношенных шин: низкотемпературный пиролиз ( $450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ ), при котором происходит основная деструкция каучуковой матрицы, а также средне- и высокотемпературный пиролиз ( $>600\text{ }^\circ\text{C}$ ). С повышением температуры интенсифицируются процессы вторичного крекинга и газификации углеродистых отложений. Это приводит к очистке поверхности пор и увеличению удельной



поверхности твердого остатка, однако одновременно может происходить графитизация структуры, снижающая поверхностную активность материала [2, 6].

Твердый углеродный остаток пиролиза резин ( $СВ_p$ ) принципиально отличается от традиционного промышленного технического углерода. Если промышленный техуглерод синтезируется "с нуля" из газообразного или жидкого сырья путем неполного сжигания (метод "снизу-вверх"), то  $СВ_p$  представляет собой композит, состоящий из первичных агрегатов техуглерода, изначально введенных в шинные резины, модифицированных углеродистыми продуктами распада каучука и обогащенных неорганическими компонентами (золы) [4, 7, 9].

Зольная часть, составляющая от 10 до 20% массы  $СВ_p$ , играет ключевую роль в его поведении как наполнителя. Основными компонентами золы являются оксид цинка ( $ZnO$ ) и сульфид цинка ( $ZnS$ ), образующиеся в результате трансформации активаторов вулканизации, а также диоксид кремния ( $SiO_2$ ) и соединения кальция. Присутствие этих химически активных соединений на поверхности углеродных частиц создает специфическую "химию поверхности", способную влиять на кинетику серной вулканизации, ускоряя или замедляя реакции сшивания в зависимости от условий [10, 11].

Среди различных видов синтетических каучуков особую группу составляют бутадиен-нитрильные каучуки (БНК, NBR), которые представляют собой сополимеры бутадиена и акрилонитрила (НАК). Наличие полярных нитрильных групп ( $-C\equiv N$ ) в макромолекуле определяет уникальный комплекс свойств вулканизаторов БНК: высокую стойкость к алифатическим углеводородам (маслам, топливам), повышенную адгезию к различным субстратам и хорошие физико-механические показатели [12, 13].

С учетом предполагаемой невысокой активности  $СВ_p$  наиболее логичным представляется опробование применения его в составе резиновых смесей для резинотехнических изделий (РТИ), рецептура которых зачастую включает малоактивные наполнители, причем вводимые в больших дозировках. Пожалуй, наиболее распространенными среди эластомерных композиций, используемых для производства РТИ, являются резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Специфика взаимодействия наполнителей с БНК обусловлена полярностью матрицы. В отличие от неполярных каучуков (НК, СКИ, СКД, БСК), где взаимодействие с углеродным наполнителем определяется преимущественно дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса и физическим зацеплением цепей, в БНК существенный вклад вносят диполь-дипольные взаимодействия и возможность образования водородных связей между функциональными группами на поверхности наполнителя и полярными группами каучука [12, 13].

При использовании твердого продукта пиролиза в БНК необходимо учитывать два конкурирующих фактора:

**1. Сродство к углеродной поверхности:** Углеродная природа  $СВ_p$  обеспечивает совместимость с гидрофобными участками полимерной цепи (бутадиеновыми звеньями).

**2. Влияние зольных компонентов:** Полярные неорганические включения ( $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ) в составе пиролизата могут специфически взаимодействовать с нитрильными группами, изменяя реологию смеси и кинетику формирования сетки.



### Постановка задачи исследования

Несмотря на значительный объем исследований в области пиролиза шин, практическое применение твердого остатка в ответственных резиновых смесях остается ограниченным. Основными препятствиями являются нестабильность состава СВ<sub>p</sub>, высокая зольность и наличие на поверхности продуктов неполного разложения (смола), блокирующих активные центры и препятствующих эффективному взаимодействию с каучуком.

Существующие литературные данные указывают на противоречивое влияние СВ<sub>p</sub> на свойства резин: в одних случаях наблюдается эффект усиления, близкий к полуактивным маркам техуглерода, в других – резкое падение прочности и эластичности. Особенно малоизученным остается вопрос влияния пиролизата на кинетику вулканизации смесей на основе полярных каучуков, таких как БНК, где наличие остаточной серы и оксида цинка в наполнителе может существенно исказить стандартные механизмы сшивания.

Целью настоящей работы является систематическое исследование кинетических закономерностей вулканизации и эволюции физико-механических свойств резин на основе БНК при частичной и полной замене традиционных наполнителей (техуглерода П 803, каолина, мела) на твердый углеродный остаток пиролиза шин. Особое внимание уделяется анализу корреляций между составом наполнителя, параметрами вулканизационной сетки и макроскопическими свойствами материала.

### Объекты и методы исследования

#### Характеристика исходных материалов

В качестве полимерной матрицы (связующего) были выбраны промышленные образцы бутадиен-нитрильных каучуков российского производства, широко применяемые в резинотехнической промышленности для изготовления маслостойких изделий [12-14]:

**1. БНКС-18АМН:** Бутадиен-нитрильный каучук синтетический с содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) 17-20%. Характеризуется высокой морозостойкостью (температура стеклования около  $-50 \dots -55$  °С) и удовлетворительной маслостойкостью. Индекс «М» указывает на мягкость (низкую вязкость по Муни), «Н» – на использование не темнеющего антиоксиданта 8.

**2. БНКС-28АМН:** Каучук с содержанием НАК 26-30%. Обладает сбалансированным сочетанием маслостойкости, теплостойкости и эластичности. Является «рабочей лошадкой» в производстве РТИ общего и специального назначения (манжеты, прокладки, рукава) [15].

В качестве контрольных (эталонных) наполнителей использовались традиционные материалы, с которыми проводилось сравнение эффективности пиролизата:

• **Технический углерод П 803 (аналог ASTM N880/N990)** [16]: Печной, малоактивный техуглерод, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья. Характеризуется низкой удельной геометрической поверхностью ( $12-18$  м<sup>2</sup>/г) и



низким структурным показателем (абсорбция масла 60-75 см<sup>3</sup>/ 100 г). Используется для обеспечения высокого наполнения и улучшения технологических свойств смесей.

• **Каолин (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O):** Природный алюмосиликат, инертный светлый наполнитель, используемый для удешевления смесей и повышения жесткости.

• **Мел природный (CaCO<sub>3</sub>):** Инертный наполнитель, вводимый для снижения стоимости и регулирования реологических свойств.

**Экспериментальный наполнитель (объект исследования):** Твердый углеродный остаток пиролиза шин (далее – пиролизат или СВ<sub>р</sub>). Материал получен в результате низкотемпературного пиролиза (450-500 °С) смеси амортизированных автомобильных шин в экспериментальном вращающемся горизонтальном цилиндрическом реакторе. Ранее, в работе [17] были представлены физико-химические характеристики жидкой фракции пиролиза, полученной в данном реакторе. В настоящей работе исследована возможность использования твердой углеродной фракции. Перед введением в резиновые смеси продукт подвергался предварительной обработке: удалению металлокорда, грубому дроблению и последующему тонкому помолу на дезинтеграторе ударного действия для повышения дисперсности. В таблице 1 представлен дисперсный состав пиролизата, определенный методом седиментационной турбидиметрии на автоматическом фотоседиментометре ФСХ-4 (Россия). Средний размер частиц составил 6.7 мкм.

Таблица 1. Дисперсный состав измельченного пиролизата

Диаметр эквивалентной сферы	Массовая доля частиц
Менее 20 мкм	87
Менее 10 мкм	52
Менее 5 мкм	19
Менее 1 мкм	1

Химический состав пиролизата характеризуется высоким содержанием золы (12-15, преимущественно ZnO, SiO<sub>2</sub>, Ca, S), наличием углеродистого каркаса (80-85%) и остаточной серы (1.5-2.5%) [1, 2, 6].

### Методология приготовления резиновых смесей

Изготовление резиновых смесей осуществлялось в лабораторных условиях на вальцах Лб 320 160/160 в соответствии со стандартными методиками смешения для бутадиен-нитрильных каучуков. Температурный режим валков поддерживался в диапазоне 30-50 °С для предотвращения преждевременной подвулканизации (скорчинга), учитывая высокую активность БНК при механической обработке [13, 14].

Порядок ввода ингредиентов (режим смешения) был следующим:

1. Пластикация каучука (образование сплошной шкурки на переднем валке).
2. Ввод активаторов (оксид цинка, стеариновая кислота) и диспергаторов.
3. Ввод наполнителей (техуглерод, пиролизат, каолин, мел) небольшими порциями для обеспечения равномерного распределения и смачивания поверхности частиц каучуком.



4. Ввод мягчителей (пластификаторов).

5. Ввод вулканизирующей группы (сера, ускорители: альтакс, каптакс, ДФГ, тиурам и др.) на завершающей стадии смешения.

После смешения резиновые смеси подвергались листованию и вылежке в течение 24 часов для релаксации внутренних напряжений перед проведением испытаний.

#### **Методы исследования кинетики вулканизации**

Для комплексной оценки влияния пиролизата на свойства эластомерных композиций был использован набор физико-химических и механических методов анализа [10, 14, 18].

Ключевым методом исследования кинетики вулканизации являлась виброреометрия [19], реализованная на безроторном реометре MDR-2000 (Moving Die Rheometer). Принцип действия прибора основан на измерении крутящего момента, необходимого для поддержания гармонических колебаний нижней полуформы с образцом при заданной температуре и частоте, в то время как верхняя полуформа неподвижна и оснащена датчиком момента.

В ходе испытания регистрировались реометрические кривые (зависимость крутящего момента  $S'$  от времени  $t$ ), из которых определялись следующие критические параметры процесса:

- $M_L$  (минимальный крутящий момент, дН·м). Характеризует вязкость резиновой смеси при температуре испытания до начала сшивания. Косвенно свидетельствует о степени физического взаимодействия «каучук-наполнитель» и перерабатываемости смеси.

- $M_H$  (максимальный крутящий момент, дН·м). Пропорционален модулю сдвига полностью сшитого вулканизата. Служит мерой плотности поперечных связей и жесткости материала.

- $\Delta M = M_H - M_L$ . Разность моментов, коррелирующая с химической густотой вулканизационной сетки.

- $t_{s1}/t_{s2}$  (время начала подвулканизации). Время, за которое крутящий момент возрастает на 1 или 2 единицы относительно  $M_L$ . Определяет индукционный период реакции и технологическую безопасность смеси (время до начала преждевременного схватывания).

- $t_{90}$  (оптимальное время вулканизации). Время достижения 90% от максимума вулканизации ( $M_{90} = M_L + 0.9(M_H - M_L)$ ). Является основным технологическим параметром для назначения режима вулканизации изделий.

- Скорость вулканизации ( $R_V$ ). Определяется как тангенс угла наклона касательной к реометрической кривой на линейном участке основного периода сшивания (Cure Rate Index, CRI).

Анализ кинетики проводился в изотермическом режиме при температурах 143, 150, 160 и 170 °С, что позволило рассчитать энергию активации процесса вулканизации ( $E_a$ ) с использованием уравнения Аррениуса.

Для оценки структурных параметров вулканизационной сетки (плотности сшивания) использовался метод равновесного набухания в термодинамически хорошем



растворителе (толуоле). Теоретической основой метода является уравнение Флори-Ренера, связывающее степень набухания полимера с плотностью узлов сетки [10, 14, 18].

Определялись следующие параметры:

- Массовая доля золь-фракции ( $S$ ). Доля несшитого полимера, экстрагируемого растворителем.
- Равновесная степень набухания ( $Q_\infty$ ). Максимальное количество растворителя, поглощенное образцом.
- Объемная доля каучука в набухшем геле ( $V_r$ ).
- Средняя молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки ( $M_c$ ), рассчитываемая по формуле:

$$M_c = \frac{-\rho_p V_s \left( V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2} \quad (1)$$

где  $\rho_p$  – плотность полимера,  $V_s$  – молярный объем растворителя,  $\chi$  – параметр взаимодействия Хаггинса «полимер-растворитель».

Данный метод позволяет разделить вклад физических узлов (зацеплений, адсорбции на наполнителе) и химических поперечных связей в общую структуру материала.

### Методы исследования физико-механических свойств резин

В настоящей работе представлен стандартный набор испытаний, применяемых для оценки упруго-деформационных, прочностных и специальных свойств технических резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков [20, 21]. В таблице 1 представлены методы, применяемые для исследования физико-механических свойств резин, а также их основные характеристики и области применения. Испытаниям подвергали резиновые смеси, вулканизированные в оптимальном режиме при температуре 151 °С стандартными методами [22-24].

### Результаты исследования

Программа эксперимента включала последовательную оценку эффективности замены традиционных наполнителей техуглерода П 803 на твердый углеродный остаток (пиролизат) в различных рецептурных системах на основе БНК.

В первой серии экспериментов исследовалась базовая рецептура на основе каучука БНКС-18 АМН, предназначенная для ответственных резинотехнических изделий, работающих в достаточно жестких условиях. Контрольная смесь содержала 103 мас. ч. техуглерода П 803 на 100 мас. ч. каучука. Проводилась оценка влияния частичной замены техуглерода П 803 на пиролизат.

При введении пиролизата были зафиксированы следующие закономерности в изменении реометрических характеристик.

С увеличением доли пиролизата наблюдалось незначительное изменение вязкости смеси. При 50%-ной замене наблюдался рост показателя  $\Delta M$  и максимальной скорости вулканизации ( $R_h$ ). Это свидетельствует о повышении эффективности сшивания.



Причиной данного эффекта является химический состав зольной части пиролизата. Как отмечено выше, зола содержит значительное количество оксида цинка (ZnO) и остаточной серы, которые мигрируют в резиновую матрицу и действуют как дополнительные активаторы и сшивающие агенты, усиливая действие основной вулканизирующей группы [1, 10, 11]. При этом наблюдалось сокращение времени начала подвулканизации. Это подтверждает гипотезу о каталитической активности примесей в пиролизате. Присутствие непрореагировавших остатков ускорителей и активных центров на поверхности СВ<sub>p</sub> снижает энергию активации начала реакции присоединения серы, что является критическим фактором для технологии переработки, так как повышает риск скорчинга (преждевременной вулканизации). Резины, содержащие твердый углеродный остаток пиролиза шин, по данным исследования степени набухания, при содержании вторичного продукта порядка 30 мас. ч., что составляет ~ 25% от общего содержания наполнителей, характеризуется степенью химического сшивания на уровне эталона.

Результаты физико-механических испытаний вулканизатов (таблица 2) показывают, что пиролизат не является эквивалентной заменой технического углерода П 803: при его частичной замене наблюдается снижение условного напряжения при 100% удлинении и условной прочности при растяжении. При этом другие показатели, такие как относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру, твердость и эластичность по отскоку по данным статистического анализа меняются незначимо. Поэтому в целом можно сказать, что при обеспечении нормативных показателей по условному напряжению и прочности, введение пиролизата качестве частичного заместителя П 803 позволяет сохранить комплекс свойств, используя эффект синергизма зольных компонентов с основной вулканизирующей системой.

**Таблица 2.** Физико-механические показатели резин на основе каучука БНКС-18 АМН

Показатель	Среднее значение и коэффициент вариации	Соотношение техуглерода П 803 и углеродного остатка, мас. ч.		
		120 : 0	112.5 : 7.5	105 : 15
Условное напряжение при 100 % удлинении $f_{100}$	Среднее, МПа	7.56	6.99	4.16
	$K_v$ , %	3.04	4.01	3.04
Условная прочность при растяжении $f_p$	Среднее, МПа	10.12	8.64	7.17
	$K_v$ , %	2.01	2.10	2.01
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_p$	Среднее, %	162	140	218
	$K_v$ , %	8.05	5.05	8.05
Сопротивление раздиру $B$	Среднее, кН/м	19.5	15.2	23.1
	$K_v$ , %	14.5	3.5	15.1
Твердость по Шору	Среднее, усл. ед	72.4	74.1	70.9
	$K_v$ , %	1.3	1.4	3.7
Эластичность по отскоку	Среднее, %	34.5	34.8	31.3
	$K_v$ , %	7.9	7.8	6.6



В следующей серии опытов была изучена возможность частичной замены техуглерода П 803 в смеси на основе более полярного каучука БНКС-28АМН. В результате получены следующие данные (таблица 3).

**Таблица 3.** Физико-механические показатели резин на основе каучука БНКС-28 АМН

Показатель	Среднее значение и коэффициент вариации	Соотношение техуглерода П 803 и углеродного остатка, мас. ч.		
		103 : 0	97 : 6	90 : 13
Условное напряжение при 100 % удлинении $f_{100}$	Среднее, МПа	0.96	1.17	1.21
	$K_v$ , %	4.5	3.4	2.6
Условная прочность при растяжении $f_p$	Среднее, МПа	4.96	4.92	4.72
	$K_v$ , %	3.3	7.3	3.9
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_p$	Среднее, %	504	473	441
	$K_v$ , %	4.7	5.2	5.4
Относительное остаточное удлинение	Среднее, кН/м	20.6	10.7	11.8
	$K_v$ , %	2.2	4.5	2.1

Как видно, применение пиролизата в резинах на основе более полярного каучука является более эффективным. Наблюдается увеличение условного напряжения при 100% удлинении и уменьшение остаточного удлинения. Относительное удлинение при разрыве несколько снижается, оставаясь при этом в пределах нормативных значений. Остальные показатели по данным статистического анализа изменяются незначимо. Кроме того, исследования показали, что в смесях, содержащих, помимо технического углерода также такие наполнители, как мел и каолин, может быть произведена их частичная замена без значимого изменения физико-механических свойств.

Вулканизаты, в которых мел был полностью заменен на пиролизат, показали более высокие значения твердости и модулей упругости при сохранении приемлемого уровня прочности. Это позволяет сделать вывод, что пиролизат может эффективно заменять минеральные наполнители, выступая в роли полу усиливающего агента, а не просто инертного разбавителя. Однако для реализации такой замены на практике требуется существенная корректировка вулканизирующей группы (снижение содержания серы и ускорителей) для предотвращения подвулканизации.

### Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что твердый продукт пиролиза шин не является инертным компонентом. Его влияние на кинетику вулканизации можно описать через механизм "двойного действия":

1. В процессе пиролиза часть серы, связанной в сульфидных мостиках шинной резины, не удаляется в виде  $H_2S$  или меркаптанов, а остается в структуре твердого остатка в виде неорганических сульфидов ( $ZnS$ ) или химически связанной с углеродом серы. В условиях повторной вулканизации при температурах 150-160 °С эта сера может вступать в реакции обмена и участвовать в образовании новых поперечных связей.



2. Высокое содержание ZnO (до 4-5% в пересчете на массу пиролизата) играет критическую роль. В классическом механизме серной вулканизации оксид цинка реагирует со стеариновой кислотой, образуя стеарат цинка, который затем формирует активные комплексы с ускорителем и серой. Введение пиролизата фактически увеличивает концентрацию активатора в системе. Более того, поскольку ZnO в пиролизате распределен на молекулярном уровне или в виде наночастиц внутри углеродной матрицы, его доступность для реакции может быть выше, чем у кристаллического ZnO, вводимого отдельно.

Эти факторы объясняют наблюдаемое сокращение времени  $t_{s1}$  и рост скорости вулканизации. Для описания кинетики процесса применимы автокаталитические модели типа Камалы-Сурура, где константы скорости будут зависеть от концентрации пиролизата как источника каталитических центров.

Снижение показателей прочности при замене техуглерода П803 на пиролизат обусловлены несколькими физико-химическими факторами:

1. Седиментационный анализ и данные электронной микроскопии показывают, что частицы пиролизата имеют широкий разброс по размерам, включая фракции более 10-40 мкм. В резине такие крупные агломераты действуют не как усиливающие наполнители, а как концентраторы напряжений (дефекты структуры), инициирующие рост трещин при деформации. Для эффективного усиления размер частиц должен быть сопоставим с размером частиц техуглерода (<100 нм для агрегатов).

2. Поверхность пиролизного углерода часто покрыта слоем аморфного углерода (кокса), образовавшегося при деструкции масла и добавок. Этот слой блокирует активные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные), необходимые для взаимодействия с полярными нитрильными группами БНК. Отсутствие сильного межфазного взаимодействия приводит к тому, что при нагрузке происходит отслоение матрицы от наполнителя (эффект деветинга), что снижает прочность.

3. Высокая полярность поверхности, обусловленная золой ( $\text{SiO}_2$ , ZnO), может препятствовать смачиванию углеродной части матрицы неполярными сегментами каучука, хотя для БНК этот эффект менее выражен из-за собственной полярности полимера.

Исходя из выявленных закономерностей, для перевода пиролизата из разряда дешевого наполнителя (дилуента) в разряд функционального компонента необходимы следующие шаги:

- Использование струйных мельниц или мокрого помола для разрушения агломератов до субмикронного уровня.
- Кислотная обработка ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) для удаления избытка золы. Это позволит вскрыть углеродную поверхность, увеличить удельную поверхность (ВЕТ) и повысить содержание активных кислородных групп.
- При использовании сырого пиролизата необходимо снижать дозировку основной вулканизирующей группы (серы и ускорителей), учитывая "внутренний резерв" пиролизата, и вводить замедлители вулканизации (PVI) для контроля индукционного периода.



## Заключение

Выполненное исследование позволяет сформулировать следующие ключевые выводы относительно использования твердого углеродного остатка пиролиза шин в резинах на основе бутадиен-нитрильных каучуков:

1. Пиролизат может быть использован как эффективный заменитель малоактивных минеральных наполнителей (мел, каолин) и частичный заменитель полуактивного техуглерода (П 803) в дозировках до 20 мас. ч. без критической потери эксплуатационных свойств маслобензостойких резин. Более эффективным является использование пиролизата в резинах на основе каучуков с большим содержанием нитрильных групп.

2. Введение пиролизата существенно изменяет кинетику вулканизации, действуя как вторичный активатор. Это проявляется в сокращении индукционного периода и увеличении скорости сшивания, что требует обязательной адаптации состава вулканизирующей группы (снижение содержания ускорителей, введение ингибиторов подвулканизации).

3. При малых степенях наполнения пиролизат способствует формированию густой вулканизационной сетки за счет участия собственных активных компонентов (S, ZnO).

4. Для промышленного внедрения необходима предварительная подготовка пиролизата, включающая тонкий помол для устранения фракций, выступающих концентраторами напряжений.

В целом, использование твердого продукта пиролиза в резинах на основе БНК является перспективным направлением, позволяющим реализовать принципы экономики замкнутого цикла, снизить себестоимость продукции и решить проблему утилизации шинных отходов при условии грамотного технологического подхода к рецептуростроению.

## Список источников

1. Азиханов С.С., Петров И.Я., Ушаков К.Ю., Горина В.З., Богомолов А.Р. Пиролиз резиновой крошки, полученной из крупногабаритных шин грузового автотранспорта. *ЖПХ*, 2022, 95(6), 787-802. DOI: 10.31857/S0044461822060123.
2. Захарян Е.М., Максимов А.Л. Пиролиз полиамидсодержащих материалов. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор). *ЖПХ*, 2022, 95(7), 811-844. DOI: 10.31857/S0044461822070015.
3. Захарян Е.М., Максимов А.Л. Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор). *ЖПХ*, 2021, 94(10-11), 1226-1264. DOI: 10.31857/S0044461821100017.
4. Banala D., Sabri Y., Roy Choudhury N., Parthasarathy R. Sustainable Valorisation of End-of-Life Tyres Through Pyrolysis-Derived Recovered Carbon Black in Polymer Composites. *Polymers*, 2025, 17(20), 2771. DOI: 10.3390/polym17202771.
5. Bridgestone Corporation, Michelin Group. Bridgestone and Michelin Publish recovered carbon black (rCB) joint technical white paper, 2023.
6. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Тарханова И.Г., Коновалов А.В. Переработка твердого остатка пиролиза автомобильных шин. *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*, 2023, 334(8), 79-90. DOI: 10.18799/24131830/2023/8/4017.
7. Silva C.M., Maganinho C., Mendes A., Rocha J., Portugal I., Silva C.M., Recovered carbon black: A comprehensive review of activation, demineralization, and incorporation in rubber matrices. *Carbon Resour. Convers.*, 2026, 9(1), 100334. DOI: 10.1016/j.crcon.2025.100334.



8. Кошелев М.М., Ульянов В.В., Харчук С.Е. Исследования фракционного состава жидких продуктов пиролиза твёрдых органических отходов в жидком свинце. *Теорет. основы хим. технологии*, 2021, 55(4), 489-495. DOI: 10.31857/S004035712103009X.
9. Bogdahn S., Koch E., Katrakova-Krüger D., Malek C. Application of recovered Carbon Black (rCB) by Waste Tire Pyrolysis as an Alternative Filler in Elastomer Products. *Adv. Mat. Sustain. Manuf.*, 2025, 2(2), 10008. DOI: 10.70322/amsm.2025.10008.
10. Jovičić M., Vera O., Stojanov S., Pavličević J., Govedarica D., Bobinac I., Hollo B.B. Effects of recycled carbon black generated from waste rubber on the curing process and properties of new natural rubber composites. *Polym. Bull.*, 2023, 80(5), 5047-5069. DOI: 10.1007/s00289-022-04307-x.
11. Labaj I., Vrškova J., Kopal I., Dubec A., Ondrušová D. Innovative Carbon Black Replacement in Rubber Compound: Impact of Pyrolytic Carbon Black and Energy-Gypsum By-Products on Vulcanization and Properties. *Polymers*, 2025, 17(22), 3080. DOI: 10.3390/polym17223080.
12. Кольцов Н.И., Косьянов П.М. Исследование свойств резины на основе бутадиен-нитрильного и галоидных каучуков. *Бутлеровские сообщения*, 2023, 74(4), 77-80. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-77.
13. Хорошавина Ю.В., Забелина А.Н., Глушак М.И., Рамш А.С., Курлянд С.К. Исследование методом диэлектрической спектроскопии модификации кластерных структур бутадиен-нитрильных каучуков и их вулканизаторов. *Журнал физической химии*, 2021, 95(12), 1876-1881. DOI: 10.31857/S0044453721120116.
14. Черезова Е.Н., Галиханов М.Ф., Карасева Ю.С., Накып А.М. Влияние состава резин, наполненных карбоксиметилцеллюлозой, на их свойства. *ЖПХ*, 2023, 96(4), 391-396. DOI: 10.31857/S0044461823040096.
15. Трусов К.И., Осипёнок Е.М., Юсевич А.И. Влияние термической обработки тяжёлой смолы пиролиза на выход и качество нафталина. *ЖПХ*, 2022, 95(5), 646-655. DOI: 10.31857/S0044461822050115.
16. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия. – Введ. 1987-01-01. – М.: Стандартиформ, 2007.
17. Соловьев М.Е., Каблов В.Ф., Балдаев С.Л., Федорова М.О. Моделирование кинетики термодеструкции резин при пиролизе резиновых отходов. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2023, 4(1), 70-85. DOI: 10.52957/27821900\_2023\_01\_70.
18. Шадрин Н.В., Халдеева А.Р., Федоров А.Л., Кондаков М.Н., Соколова М.Д. Влияние вулканизирующей системы на структуру и свойства полимерэластомерных композитных материалов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2023, 65(5), 374-383. DOI: 10.31857/S2308112023600096.
19. ГОСТ Р 54547-2011. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. – Введ. 2013-07-01. – М.: Стандартиформ, 2012.
20. El Zayat M.M., Yousif N.M., El-Basheer T.M., Mounir R. Synergistic influence of carbon black and montmorillonite nano clay on mechanical, electrical, and acoustic properties of nitrile butadiene rubber nanocomposites via gamma radiation. *Radiochim. Acta*, 2025, 113(9), 725-737. DOI: 10.1515/ract-2024-0367.
21. Yu S., Tang Z., Wang D., Wu S., Chen F., Guo B., Zhang L. Reviving recovered carbon black as a reinforcement for natural rubber by utilizing acylhydrazine-functionalized polysulfide as an intelligent interfacial modifier. *Polym. Chem.*, 2025, 16, 1949-1960. DOI: 10.1039/D5PY00111K.
22. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – Введ. 1977-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
23. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. – Введ. 1977-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1989.
24. ГОСТ 9.030-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. – Введ. 1975-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1975.
25. Соловьев М.Е., Соловьев Е.М. Патент РФ 2608893, 2017.
26. Соловьев М.Е., Андропов В.А., Соловьев Е.М. Патент РФ 166453 В29В 17/00, 2016.
27. Соловьев М.Е., Соловьев Е.М., Николаев С.В., Дуросов С.М. Патент РФ 2592905 В02С 4/02, 2016.

Поступила в редакцию 25.02.2026

Одобрена после рецензирования 14.03.2026

Принята к опубликованию 18.03.2026



Научная статья

УДК 66.045

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-66-75

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕКУПЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

**В. К. Леонтьев, О. Н. Кораблева**

**Валерий Константинович Леонтьев**, канд. техн. наук; **Кораблева Ольга Николаевна**, канд. хим. наук, доцент ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; [korablevaon@yandex.ru](mailto:korablevaon@yandex.ru)

---

**Ключевые слова:** теплообменные аппараты, термодинамическая эффективность, теплопередача, прямоток, противоток, тепловой баланс

**Аннотация.** В статье рассматривается вопрос эффективности рекуперативных теплообменников. Для определения эффективности рекуперативных теплообменников выбрана термодинамическая эффективность. Представлены схемы опытных установок по экспериментальному исследованию эффективности использования энергии для различных схем движения теплоносителей в теплообменниках «труба в трубе» и кожухотрубном теплообменнике. Представлена методика и порядок определения термодинамической эффективности теплообменных аппаратов. Проведено сравнение термодинамической эффективности рекуперативных теплообменников для двух схем движения теплоносителей: прямотока и противотока. Установлено, что при противоточной схеме движения теплоносителей термодинамическая эффективность на 5-10% выше, чем при прямотоке. При выбранных расходах теплоносителей термодинамическая эффективность теплообменника «труба в трубе» на 25-30% выше, чем для кожухотрубчатого теплообменника. Полученные экспериментальные данные в дальнейшем позволят проводить грамотный выбор типа теплообменника, рациональной организации схем движения теплоносителей в зависимости от конкретных условий работы теплообменного аппарата, что позволит существенно повысить эффективность процесса.

---

### Для цитирования:

Леонтьев В.К., Кораблева О.Н. Экспериментальное определение эффективности рекуперативных теплообменников // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 66-75. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Введение

Важнейшим фактором экономического развития страны является энергосбережение [1]. Задачи, связанные с повышением энергоэффективности и снижением энергопотребления в производстве, являются приоритетными, поскольку технологические процессы и операции в нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической, пищевой, фармацевтической, микробиологической и металлургической отраслях характеризуются высоким энергопотреблением. Чтобы оценить



энергоэффективность, необходимо иметь надежные показатели, которые можно использовать для сравнения фактических результатов с максимальными в обеспечении энергосбережения. В рекуперативных теплообменниках передача тепла из горячей среды в холодную происходит через разделительную стенку и является сложным процессом из-за ряда факторов [1, 2]. Точный расчет и оценка энергоэффективности теплообменных аппаратов имеют решающее значение для оптимизации технологического производства и снижения эксплуатационных затрат. В последнее время при анализе эффективности процесса теплопередачи широкое распространение получил эксергетический метод термодинамического анализа, который позволяет глубже проанализировать процесс, улучшить понимание механизмов процесса, снизить затраты на теплоносители. Определяемый в этом методе эксергетический коэффициент полезного действия кожухотрубчатого теплообменного аппарата позволяет проанализировать качественную сторону процесса преобразования тепла в работу, выявить причины и рассчитать потери теплового КПД, предложить способы их устранения, что повысит эффективность устройства [3].

В исследовательских лабораториях кафедры ПАХТ Ярославского государственного технического университета в течение многих лет проводились экспериментальные исследования на струйных аппаратах и газожидкостных реакторах с эжекционным диспергированием газа. На экспериментальных установках при исследовании гидродинамики и массообмена в газожидкостных реакторах с эжекционным диспергированием газа жидкость с помощью насоса многократно циркулировала через байпасную линию форсунки и эжекторы [4, 5], при этом она нагревалась до высоких температур. Поэтому для охлаждения жидкости, на рециркуляционной линии устанавливался теплообменник (кожухотрубный или типа «труба в трубе»). Выбор теплообменника проводился исходя из наличия теплообменника в лаборатории на данный момент.

Целью настоящего исследования является экспериментальное определение термодинамической эффективности теплообменников (кожухотрубного и «труба в трубе»), а также сравнение двух основных схем движения теплоносителей: прямотока и противотока.

### **Основная часть**

Теплообменные аппараты на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности составляют порядка 40% массы всего оборудования, что связано с необходимостью подвода или отвода тепла технологического процесса [6].

Характер изменения температур теплоносителей по поверхности рекуперативного теплообменного аппарата зависит от схемы их движения. Наиболее простыми схемами движения являются: прямоток и противоток (рис. 1).

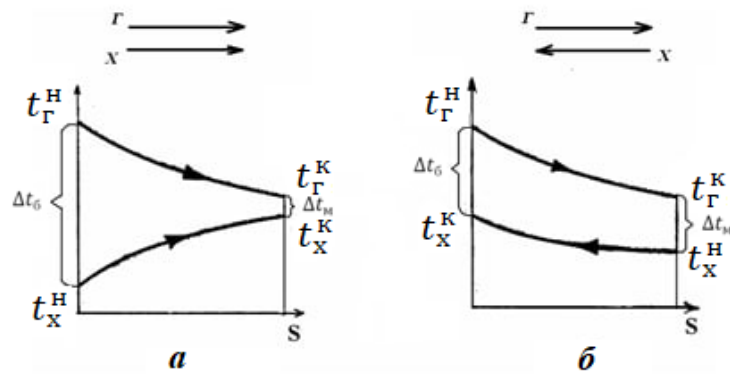


Рис. 1. Схемы движения теплоносителей: а – прямоточная схема движения, б – противоточная схема движения

Эффективность теплообменного аппарата определяется множеством факторов, включая конструкцию самого устройства, схему движения теплоносителей и условия эксплуатации. Выбор оптимальной конструкции теплообменника является сложной задачей, разрешаемой технико-экономическим сравнением нескольких типоразмеров аппаратов применительно к заданным условиям или на основании критерия оптимизации [1, 7].

Обозначим расходы теплоносителей: холодного  $G_x$  (кг/с) и горячего  $G_r$  (кг/с). В результате теплообмена температуры теплоносителей изменяются от начальной (индекс н) до конечной (индекс к).

Тепловой баланс аппарата:

$$G_x c_x t_x^H + G_r c_r t_r^H = G_x c_x t_x^K + G_r c_r t_r^K + Q_{\text{пот}},$$

где  $Q_{\text{пот}}$  – потери теплоты в окружающую среду, Вт;

$t_x^H, t_r^H, t_x^K, t_r^K$  – температура холодного и горячего теплоносителя на входе и выходе из теплообменного аппарата, соответственно, °С.

Преобразовав уравнение, получим

$$G_r c_r \Delta t_r = G_x c_x \Delta t_x + Q_{\text{пот}} \text{ или } Q_r = Q_x + Q_{\text{пот}},$$

где  $\Delta t_r = t_r^H - t_r^K$ ,  $\Delta t_x = t_x^K - t_x^H$ .

Последнее уравнение указывает на равенство количества теплоты, отдаваемого горячим теплоносителем ( $Q_r$ ), сумме количеств теплоты, воспринимаемого холодным теплоносителем, ( $Q_x$ ) и потерь теплоты в окружающую среду ( $Q_{\text{пот}}$ ).

В случае  $Q_{\text{пот}} = 0$ , имеем  $Q_r = Q_x$  и  $G_r c_r \Delta t_r = G_x c_x \Delta t_x$ .

Тепловая нагрузка аппарата равняется количеству теплоты, передаваемой от горячего холодному теплоносителю:

$$Q = G_x c_x (t_x^K - t_x^H) = G_r c_r (t_r^H - t_r^K).$$

Термодинамическая эффективность теплообменника есть отношение количества теплоты, передаваемой в данном теплообменнике холодному теплоносителю, к количеству теплоты, передаваемой в теплообменнике с бесконечно большой поверхностью теплообмена и с теми же параметрами на входе. Эффективность теплообменника определяется по формуле [1, 3]:

$$E = \frac{t_x^K - t_x^H}{t_r^H - t_r^K}.$$



Сравнить показатели работы и схем движения теплоносителей (прямоточной и противоточной) рекуперативных теплообменников можно по отношению получаемых эффективностей теплообмена:

$$j = \frac{E_{\text{прям}}}{E_{\text{прот}}}$$

### I. Определение термодинамической эффективности теплообменников типа «труба в трубе»

Схема опытной установки изображена на рис. 2. Теплообменник «труба в трубе» обвязан системой труб. Холодная вода движется по межтрубному (кольцевому) пространству в одном направлении. Горячая вода движется по трубному пространству (внутренней трубе). Открывая или закрывая краны 1-4, реализуется прямоточная и противоточная схемы движения теплоносителей. Экспериментальные данные представлены в таблице 1, свойства теплоносителей при средних температурах горячего и холодного теплоносителя представлены в таблице 2, результаты расчетов по определению термодинамической эффективности теплообменника типа «труба в трубе» представлены в таблице 3.

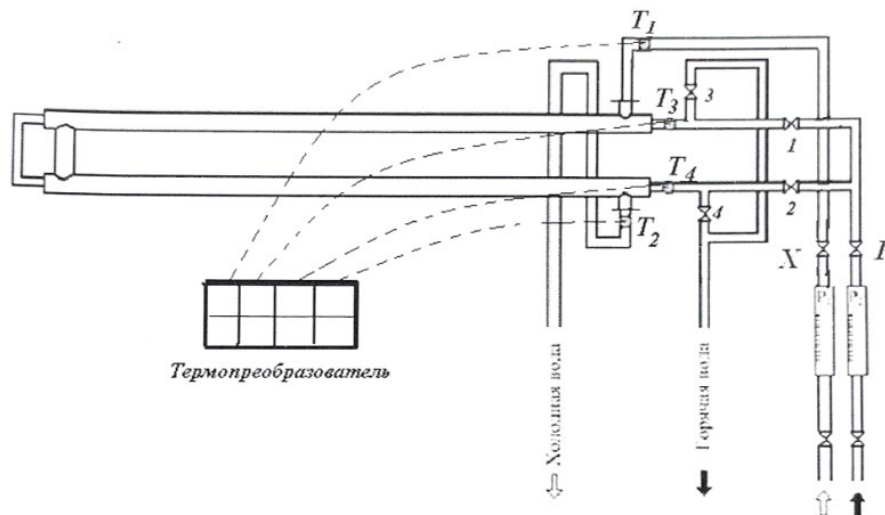


Рис. 2. Схема опытной установки

Для измерения начальных и конечных значений температур теплоносителей используются термопары (Т1-Т4), подключенные к термопреобразователю сопротивления. Сигнал от термопреобразователя поступает в данные программы компьютера. Расходы теплоносителей измеряются ротаметрами Р1 и Р2. Удельная теплоемкость воды в рабочем интервале температур составляет 4190 Дж/(кг·К).

Основные параметры теплообменника «труба в трубе»:

Диаметр внутренней трубы  $d_n \times \delta_{ст} = 27 \times 3$  мм;

Диаметр наружной трубы  $D_n \times \delta_{ст} = 48 \times 4$  мм;

Общая длина теплообменника  $L = 6$  м;

Поверхность теплопередачи  $S = 0.452$  м<sup>2</sup>;

Коэффициент теплопроводности материала стенки  $\lambda_{ст} = 46.5$  Вт/(м·К).



**Таблица 1.** Результаты экспериментальных исследований по определению термодинамической эффективности теплообменника типа «труба в трубе»

Схема движения теплоносителей	Расход теплоносителей, кг/с	$t_{\Gamma}^H$	$t_{\Gamma}^K$	$t_{\times}^H$	$t_{\times}^K$	$t_{\Gamma}^{CP}$	$t_{\times}^{CP}$	E
Прямоток	0.16	66.7	49.3	8.9	29.6	58.00	19.25	0.358
	0.32	66.7	50.4	8.9	27.3	58.30	18.10	0.321
	0.47	66.7	51.5	8.9	25.6	59.10	17.35	0.289
Противоток	0.16	66.7	50.2	8.9	31.8	58.40	20.45	0.396
	0.32	66.7	51.0	8.9	28.9	58.85	19.00	0.346
	0.47	66.7	51.8	8.9	26.3	59.25	17.60	0.304

Расчеты проводились в следующей последовательности

а) Скорость горячего теплоносителя  $v_{\Gamma}$ , м/с –

$$v_{\Gamma} = \frac{G}{\rho_{\Gamma} \frac{\pi d_{\text{вн}}^2}{4}} = \frac{4G}{\rho_{\Gamma} \cdot 3.14 \cdot 0.021^2}$$

б) Скорость холодного теплоносителя  $v_{\times}$ , м/с –

$$v_{\times} = \frac{G}{\rho_{\Gamma} \left( \frac{\pi D_{\text{вн}}^2}{4} - \frac{\pi d_{\text{н}}^2}{4} \right)} = \frac{4G}{\rho_{\Gamma} \cdot 3.14 \cdot (0.04^2 - 0.027^2)}$$

в) Критерий Рейнольдса горячего теплоносителя,

$$Re = \frac{v_{\Gamma} d_{\text{вн}} \rho_{\Gamma}}{\mu_{\Gamma}}$$

**Таблица 2.** Свойства теплоносителей

Направление движения	Теплоноситель	Средняя температура, $t_{cp}$	Динамическая вязкость $\mu$ , Па·с	Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности $\lambda$ , Вт/м·К	Критерий Прандтля Pr
Прямоток	Горячий	58.00	0.4832	983.9	0.5609	3.61
		58.30	0.4810	983.8	0.5612	3.59
		59.10	0.4752	983.4	0.5620	3.54
	Холодный	19.25	1.0238	998.1	0.5186	8.27
		18.10	1.0534	998.2	0.5168	8.54
		17.35	1.0736	998.3	0.5156	8.72
Противоток	Горячий	58.43	0.4801	983.7	0.5613	3.58
		58.85	0.4770	983.5	0.5618	3.56
		59.25	0.4741	983.3	0.5622	3.53
	Холодный	20.45	0.9942	997.9	0.5169	8.06
		19.00	1.0300	998.1	0.5182	8.33
		17.60	1.0668	998.2	0.5160	8.66

г) Критерий Рейнольдса холодного теплоносителя,

$$Re = \frac{v_{\times} d_{\text{э}} \rho_{\times}}{\mu_{\times}}$$

Эквивалентный диаметр кольцевого пространства теплообменника типа «труба в трубе» составлял:



$$d_э = \frac{4 \left( \frac{\pi D_{вн}^2}{4} - \frac{\pi d_{н}^2}{4} \right)}{\pi D_{вн} + \pi d_{нар}} = D_{вн} - d_{нар} = 0.04 - 0.0027 = 0.013 \text{ м.}$$

д) Критерий Нуссельта Nu [8-10]:

Если  $Re < 2320$

$$Nu = 1.55 \left( Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{L} \right)^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_{ст}} \right)^{0.25}.$$

Если  $2320 < Re < 10000$

$$Nu = 0.008 \cdot Re^{0.9} \cdot Pr^{0.43}.$$

Если  $Re > 10000$

$$Nu = 0.021 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.43} \left( \frac{Pr}{Pr_{ст}} \right)^{0.25}.$$

е) Коэффициент теплоотдачи рассчитывается по уравнениям:

$$\alpha_r = \frac{Nu_r \lambda_r}{d_{вн}},$$

$$\alpha_x = \frac{Nu_x \lambda_x}{d_э}.$$

ж) Термическое сопротивление стенки [9]:

$$\sum r_{ст} = \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + r_{загр1} + r_{загр2} = \frac{0.003}{46.5} + 2 \frac{1}{11600} = 0.000237 \frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}},$$

где  $r_{загр1}, r_{загр2}$  – термическое сопротивление со стороны горячего и холодного теплоносителя, соответственно.

з) Коэффициент теплопередачи рассчитываем по уравнению:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_r} + \sum r_{ст} + \frac{1}{\alpha_x}}.$$

и) Величина,

$$\frac{K \cdot S}{W} = \frac{K \cdot 0.452 \text{ Вт}}{G \cdot 4190 \text{ К}}.$$

**Таблица 3.** Результаты расчетов по определению термодинамической эффективности теплообменника типа «труба в трубе».

Расход теплоносителей, кг/с	Скорость горячего теплоносителя $v_r$ , м/с	Скорость холодного теплоносителя $v_x$ , м/с	Критерий Рейнольдса горячего теплоносителя $Re_r$	Критерий Рейнольдса холодного теплоносителя $Re_x$	Критерий Нуссельта горячего теплоносителя $Nu_r$	Критерий Нуссельта холодного теплоносителя $Nu_x$	Коэффициент теплоотдачи горячего теплоносителя $\alpha_r$	Коэффициент теплоотдачи холодного т теплоносителя $\alpha_x$	Коэффициент теплопередачи $K$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·К)	Параметр $\frac{K \cdot S}{W}$ , Вт/К	j
0.16	0.470	0.234	20097	2971.4	101.0	26.5	2697.2	1057.3	643.7	0.43399	0.904
0.32	0.940	0.469	40375	5775.8	176.1	48.9	4705.5	1942.9	1037.1	0.34963	0.928
0.47	1.381	0.689	60016	8323.6	240.4	68.5	6433.8	2718.1	1315.2	0.30187	0.951



## II. Определение термодинамической эффективности кожухотрубчатого теплообменника

Схема экспериментальной установки аналогична схеме установки для исследования теплообменника «труба в трубе» (рис. 2). Вместо теплообменника «труба в трубе» установлен кожухотрубный теплообменник. Экспериментальные данные представлены в таблице 4, свойства теплоносителей при средних температурах горячего и холодного теплоносителя представлены в таблице 5, результаты расчетов по определению термодинамической эффективности теплообменника типа «труба в трубе» представлены в таблице 6.

Основные параметры кожухотрубного теплообменника:

Диаметр внутренней трубы  $d_n \times \delta_{ст} = 14 \times 2$  мм;

Диаметр кожуха  $D_k = 200$  мм;

Общая длина теплообменника  $L = 0.5$  м;

Поверхность теплопередачи  $S = 1.34$  м<sup>2</sup>;

Коэффициент теплопроводности материала стенки  $\lambda_{ст} = 17.5$  Вт/(м К).

**Таблица 4.** Экспериментальные данные исследований по определению термодинамической эффективности кожухотрубного теплообменника.

Схема движения теплоносителей	Расход теплоносителей, кг/с	$t_{\Gamma}^H$	$t_{\Gamma}^K$	$t_x^H$	$t_x^K$	$t_{\Gamma}^{CP}$	$t_x^{CP}$	E
Прямоток	0.16	66.7	55.8	8.9	23.5	61.25	16.20	0.253
	0.32	66.7	57.0	8.9	22.0	61.85	15.45	0.227
	0.47	66.7	58.2	8.9	20.2	62.45	14.55	0.196
Противоток	0.16	66.7	56.0	8.9	25.2	61.35	17.65	0.282
	0.32	66.7	57.6	8.9	23.1	62.15	16.00	0.246
	0.47	66.7	59.2	8.9	21.5	62.95	15.20	0.218

Расчеты проводились в следующей последовательности

а) Скорость горячего теплоносителя  $v_{\Gamma}$ , м/с –

$$v_{\Gamma} = \frac{G}{\rho_{\Gamma} \frac{\pi d_{вн}^2}{4} n} = \frac{4G}{\rho_{\Gamma} \cdot 3.14 \cdot 0.01^2 \cdot 61}$$

б) Скорость холодного теплоносителя  $v_x$ , м/с –

$$v_x = \frac{G}{\rho_{\Gamma} \left( \frac{\pi D_k^2}{4} - n \frac{\pi d_n^2}{4} \right)} = \frac{4G}{\rho_{\Gamma} \cdot 3.14 \cdot (0.2^2 - 61 \cdot 0.014^2)}$$

в) Критерий Рейнольдса горячего теплоносителя

$$Re = \frac{v_{\Gamma} d_{вн} \rho_{\Gamma}}{\mu_{\Gamma}}$$

г) Критерий Рейнольдса холодного теплоносителя,

$$Re = \frac{v_x d_{э} \rho_{ж}}{\mu_{ж}}$$



Эквивалентный диаметр межтрубного пространства кожухотрубчатого теплообменника составлял:

$$d_{\text{э}} = \frac{4 \left( \frac{\pi D_{\text{к}}^2}{4} - \frac{\pi d_{\text{н}}^2}{4} n \right)}{\pi D_{\text{вн}} + \pi d_{\text{н}} n} = \frac{D_{\text{к}}^2 - d_{\text{н}}^2 n}{D_{\text{к}} + d_{\text{н}} n} = \frac{0.2^2 - 0.014^2 \cdot 61}{0.2 + 0.014 \cdot 61} = 0.0266 \text{ м.}$$

Таблица 5. Свойства теплоносителей.

Направление движения	Теплоноситель	Средняя температура, $t_{\text{ср}}$	Динамическая вязкость $\mu$ , Па·с	Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности и $\lambda$ , Вт/(м·К)	Критерий Прандтля Pr
Прямоток	Горячий	61.25	0.4601	982.3	0.5635	3.4210
		61.85	0.4560	982.0	0.5644	3.3850
		62.45	0.4520	981.7	0.5654	3.3500
	Холодный	16.20	1.1054	998.4	0.5138	9.0145
		15.45	1.1270	998.5	0.5126	9.2121
		14.55	1.1540	998.5	0.5111	9.4605
Противоток	Горячий	61.35	0.4594	982.3	0.5637	3.4147
		62.15	0.4540	981.8	0.5649	3.3674
		62.95	0.4486	981.4	0.5662	3.3197
	Холодный	17.05	1.0817	998.3	0.5151	8.7989
		16.00	1.1110	998.4	0.5135	9.0654
		15.20	1.1342	998.5	0.5123	9.2764

д) Критерий Нуссельта  $Nu_r$ :

Если  $Re < 2320$

$$Nu = 1.55 \left( Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{L} \right)^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_{\text{ст}}} \right)^{0.25}.$$

Если  $2320 < Re < 10000$

$$Nu = 0.008 \cdot Re^{0.9} \cdot Pr^{0.43}.$$

Если  $Re > 10000$

$$Nu = 0.021 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.43} \left( \frac{Pr}{Pr_{\text{ст}}} \right)^{0.25}.$$

е) Коэффициент теплоотдачи рассчитывается по уравнениям:

$$\alpha_r = \frac{Nu_r \lambda_r}{d_{\text{вн}}},$$

$$\alpha_x = \frac{Nu_x \lambda_x}{d_{\text{э}}}.$$

ж) Термическое сопротивление стенки

$$\sum r_{\text{ст}} = \frac{\delta_{\text{ст}}}{\lambda_{\text{ст}}} + r_{\text{загр1}} + r_{\text{загр2}} = \frac{0.003}{46.5} + 2 \frac{1}{11600} = 0.000237 \frac{\text{м}^2 \cdot \text{К}}{\text{Вт}}.$$

з) Коэффициент теплопередачи рассчитываем по уравнению:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_r} + \sum r_{\text{ст}} + \frac{1}{\alpha_x}}.$$



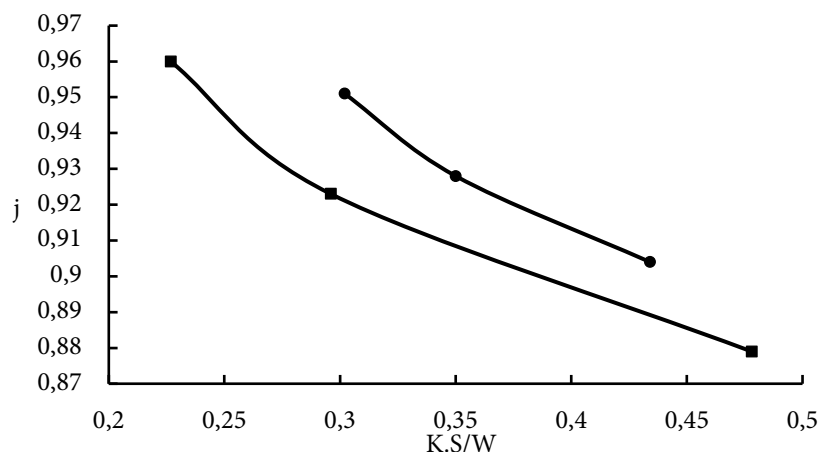
и) Величина

$$\frac{K \cdot S}{W} = \frac{K \cdot 1.34 \text{ Вт}}{G \cdot 4190 \text{ К}}$$

**Таблица 6.** Результаты расчетов по определению термодинамической эффективности кожухотрубчатого теплообменника.

Расход теплоносителей, кг/с	Скорость горячего теплоносителя $v_r$ , м/с	Скорость холодного теплоносителя $v_x$ , м/с	Критерий Рейнольдса горячего теплоносителя $Re_r$	Критерий Рейнольдса холодного теплоносителя $Re_x$	Критерий Нуссельта горячего теплоносителя $Nu_r$	Критерий Нуссельта холодного теплоносителя $Nu_x$	Коэффициент теплоотдачи горячего теплоносителя $\alpha_r$	Коэффициент теплоотдачи холодного теплоносителя $\alpha_x$	Коэффициент теплопередачи $K$ , Вт/(м <sup>2</sup> ·К)	Параметр $\frac{K \cdot S}{W}$ , Вт/К	$j$
0.16	0.0340	0.0073	726.2	174.9	5.7	66.5	321.1	1283.7	239.2	0.4782	0.879
0.32	0.0681	0.0146	1465.5	343.1	7.2	83.8	405.0	1614.8	296.3	0.2961	0.923
0.47	0.1000	0.0214	2171.5	492.1	8.2	95.3	460.9	1832.0	333.1	0.2266	0.960

По результатам экспериментальных исследований по определению термодинамической эффективности теплообменников построены зависимости  $j = f\left(\frac{K \cdot S}{W}\right)$ , рисунок 3.



**Рис. 3.** Экспериментальные зависимости по определению термодинамической эффективности теплообменников: ● – типа «труба в трубе»; ■ – кожухотрубчатого теплообменника.

### Выводы

1. Для определения эффективности рекуперативных теплообменников выбрана термодинамическая эффективность.

2. Проведено сравнение термодинамической эффективности рекуперативных теплообменников для двух схем движения теплоносителей: прямотока и противотока. При противотоке термодинамическая эффективность на 5-10% выше, чем при прямотоке.



3. При выбранных расходах теплоносителей термодинамическая эффективность теплообменника «труба в трубе» на 25-30% выше, чем для кожухотрубного теплообменника. Это можно объяснить тем, что в теплообменнике «труба в трубе» режим движения теплоносителей в трубном и межтрубном пространствах переходный или турбулентный. Что обеспечивает высокие значения коэффициента теплопередачи.

4. Получены экспериментальные зависимости  $j = f\left(\frac{K \cdot S}{W}\right)$ . При малых значениях величины  $\frac{K \cdot S}{W}$  отношения  $j$  стремятся к единице.

5. Целесообразность выбора того или иного теплообменника зависит от конкретных условий, причем необходимо стремиться обеспечить турбулентный режим движения теплоносителей в трубном и межтрубном пространствах.

### Список источников

1. Гирба Е.А., Леонтьев В.К. Теоретические основы энерго-ресурсосбережения: учебное пособие. Ярославль: изд-во ЯГТУ, 2011, 132 с.
2. Андрижевский А.А., Володин В.И. Энергосбережение и энергетический менеджмент: учебное пособие – 2 изд. испр. Мн.: Выш. шк., 2005, 294 с.
3. Кручинин М.И., Шадрина Е.М. Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения. Эксергетический анализ теплообменных аппаратов: учебное пособие. ГОУВПО Иван. гос. хим.-техн. Ун-т.: Иваново, 2007, 44 с.
4. Галицкий И.В. Исследование гидродинамики и массообмена в реакторах с эжекционным диспергированием газа, дисс. канд. технич. наук. М., 1978, 202 с.
5. Леонтьев В.К. Межфазная поверхность, структура потока и методика расчета аппаратов с эжекционным диспергированием газа, дисс. канд. технич. наук. Ярославль, 1984, 186 с.
6. Иванов А.Н., Белоусов В.Н., Смородин С.Н. Теплообменное оборудование промпредприятий: учебное пособие. ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2016, 184 с.
7. Трошин А.Ю., Наумов А.М. Интенсификация теплообмена в кожухотрубных теплообменных аппаратах: учеб. пособие. Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2016, 132 с.
8. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача: учебник для вузов – изд. 3-е, перераб. и доп. М.: «Энергия», 1975, 488 с. с ил.
9. Хоменко А.С., Чернов С.К. Расчёт и проектирование теплообменных аппаратов с оребрѐнной поверхностью. ХАИ, 2005.
10. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие для вузов под ред. чл.- корр. АН России П.Г. Романкова. 12-е изд., стереотипное. Перепечатка с издания 1987 г. М.: ООО ТИД «Альянс», 2005, 576 с.
11. Калинин Э.К., Дрейцер Я.К., Ярхо С.А. Интенсификация теплообмена в каналах. М: Машиностроение, 1990, 200 с.
12. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. М. Л.: Госэнергоиздат, 1959.
13. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1973.
14. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергоиздат, 1981.

*Поступила в редакцию 17.12.2025*

*Одобрена после рецензирования 02.03.2026*

*Принята к опубликованию 13.03.2026*



Научная статья

УДК 547.853.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-76-83

## СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛ 2-ОКСО-4-АРИЛ-6-СТИРИЛ-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-5-КАРБОКСИЛАТОВ

**Ж.В. Чиркова, А.С. Карандеева, Н.А. Богданова, Е.Н. Макарушко,  
Е.В. Волков, М.В. Самородова**

Жанна Вячеславовна Чиркова, д-р. хим. наук, профессор; Алёна Сергеевна Карандеева, аспирант; Наталья Андреевна Богданова, магистрант; Екатерина Николаевна Макарушко, магистрант; Евгений Владимирович Волков, студент; Мария Васильевна Самородова, студент  
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; [karandeeva.alyona@yandex.ru](mailto:karandeeva.alyona@yandex.ru)

---

**Ключевые слова:**

метил (E)-стирил-  
пиримидин-5-карбоксилаты,  
хлористое железо,  
ацетонитрил

**Аннотация.** Представлено исследование по направленному синтезу ранее не описанных в литературе замещенных метил (E)-стирилпиримидин-5-карбоксилатов, полученных взаимодействием дигидропиримидин-2(1H)-онов с замещенными ароматическими альдегидами. Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

---

**Для цитирования:**

Чиркова Ж.В., Карандеева А.С., Богданова Н.А., Макарушко Е.Н., Волков Е.В., Самородова М.В. Синтез замещенных метил 2-оксо-4-арил-6-стирил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 76-83. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Введение

Пиримидины, являющиеся известным классом гетероциклических соединений, привлекают к себе пристальное внимание за счет широкого спектра их фармацевтических и синтетических свойств. Они обладают важными терапевтическими и фармакологическими свойствами и являются наиболее часто используемыми в медицинской химии гетероциклами. Их производные широко распространены в природе и проявляют противомаларийную [1-3], антибактериальную [4, 5], противогрибковую [6, 7], анти-ВИЧ [8], противовирусную [9, 10], противоопухолевую [11] и противопаразитарную [12] активность.

Согласно исследованиям, производные дигидропиримидин-2(1H)-онов также могут быть применены в качестве антигипертензивных средств [13] и  $\alpha_1$ -адренергических антагонистов [14]. В связи с этим, разработка методов синтеза новых производных дигидропиримидин-2(1H)-онов и исследование их полезных свойств с целью получения



безопасных и высокоэффективных лекарственных препаратов является одной из важнейших задач современной химии.

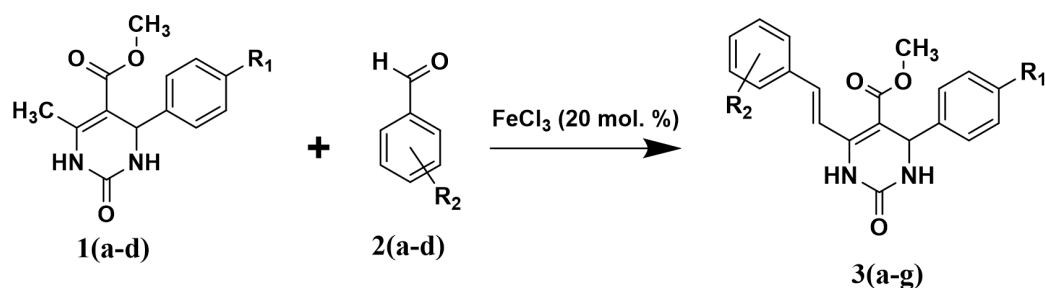
На сегодняшний день создание перспективных фармацевтических субстратов обычно осуществляется с применением одnoreакторных («one-pot») методов синтеза. Одним из таких способов является реакция Биджинелли [15], позволяющая посредством трехкомпонентной конденсации получить 3,4-дигидропиримидин-2(1*H*)-оны. Кроме того, введение стирильной группы в данный класс гетероциклических соединений позволило обнаружить ряд веществ, обладающие полезными для человека биологическими свойствами [16]. Последнее осуществимо путем винилогенной альдольной конденсации продуктов Биджинелли с альдегидами при использовании железа (III) в качестве катализатора [17].

За последнее несколько лет использование многокомпонентных реакций, катализируемых железом, значительно возросло. Это связано в первую очередь с их доступностью и низкой стоимостью катализатора. Такие реакции, как правило, не токсичны, стабильны и обладают экологически чистыми свойствам [18, 19]. Применение этих реакций к метил (*E*)-стирил-пиримидин-5-карбоксилатам позволяет расширить линейку данного класса соединений и получить вещества с заданными полезными свойствами.

### Основная часть

В качестве исходных соединений были использованы замещенные метил 4-арил-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилаты **1(a-d)**, синтезированные «one-pot» трехкомпонентной конденсацией на основе классической реакции Биджинелли [20].

Структуры **1(a-d)** вступали в реакцию с ароматическими альдегидами **2(a-c)** в присутствии каталитических количеств  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20 мол.%). Реакция проводилась в среде ацетонитрила при кипячении с обратным холодильником в течение 24 ч. В результате были получены новые метил (*E*)-стирил-пиримидин-5-карбоксилаты **3(a-g)** с выходом до 49 % (схема 1). Выход соединений **3(a-g)** представлены в таблице 1.



**1:**  $\text{R}_1 = \text{H}$  (a),  $\text{R}_1 = \text{Cl}$  (b),  $\text{R}_1 = \text{F}$  (c),  $\text{R}_1 = \text{Me}$  (d); **2:**  $\text{R}_2 = 4\text{-Cl}$  (a),  $\text{R}_2 = 4\text{-F}$  (b),  $\text{R}_2 = 4,5\text{-Cl}$  (c);  
**3:**  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-F}$  (a);  $\text{R}_1 = \text{Cl}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-Cl}$  (b);  $\text{R}_1 = \text{Cl}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-F}$  (c);  $\text{R}_1 = \text{F}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-F}$  (d);  $\text{R}_1 = \text{F}$ ,  $\text{R}_2 = 4,5\text{-Cl}$  (e);  
 $\text{R}_1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-Cl}$  (f);  $\text{R}_1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = 4\text{-F}$  (g);

Схема 1



Таблица 1. Выход продуктов 3(a-g)

№	Соединение 3	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	Выход, %
1	<b>a</b>	R <sub>1</sub> = H, R <sub>2</sub> = 4-F	33
2	<b>b</b>	R <sub>1</sub> = Cl, R <sub>2</sub> = 4-Cl	21
3	<b>c</b>	R <sub>1</sub> = Cl, R <sub>2</sub> = 4-F	27
4	<b>d</b>	R <sub>1</sub> = F, R <sub>2</sub> = 4-F	49
5	<b>e</b>	R <sub>1</sub> = F, R <sub>2</sub> = 4,5-Cl	41
6	<b>f</b>	R <sub>1</sub> = Me, R <sub>2</sub> = 4-Cl	28
7	<b>g</b>	R <sub>1</sub> = Me, R <sub>2</sub> = 4-F	15

Полученные соединения **3** были очищены перекристаллизацией из изопропилового спирта. Строение полученных структур было подтверждено совокупностью спектральных методов анализа. В ИК-спектрах соединений **3** наблюдались полосы поглощения NH-группы в области около 3226 см<sup>-1</sup>, C=O-группы при 1687 см<sup>-1</sup>, C=C связей при 1635 см<sup>-1</sup>, C-O-CH<sub>3</sub>-связи при 1230 см<sup>-1</sup>, колебания бензольных колец при 1601 см<sup>-1</sup>. В масс-спектрах под действием электронного удара для синтезированных соединений **3** наблюдался молекулярный ион (рис. 1). В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H синтезированных соединений наблюдаются характерные дублеты *транс*-протонов при двойной связи в области 7.40-7.54 м.д. и 7.84-7.91 м.д. с КССВ 16.7 Гц, слабopольный сигнал 1-NH-протона в области 9.20-9.30 м.д. и OMe-группы в области около 3.60 м.д. Полное отнесение сигналов атомов водорода продукта **3d** сделано на основании данных двумерной корреляционной NOESY спектроскопии (рис. 2). NOESY-Спектре наблюдаются симметричные кросс-пики атома водорода 1-NH-группы и протона двойной связи, ближайшего к пиримидиновому циклу, а также сигналы атома H-4 с протоном 3-NH-группы и *орто*-протонами одного из ароматических заместителей. Кроме того, наблюдаются слабые кросс-пики второго протона при двойной связи с *орто*-протонами второго ароматического кольца. В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C синтезированных соединений наблюдаются сигналы все атомов углерода.

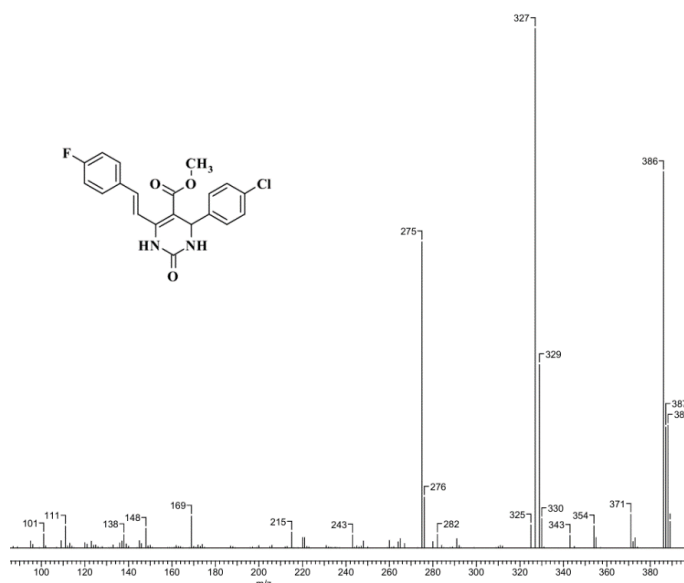


Рис. 1. Фрагмент масс-спектра соединения 3с

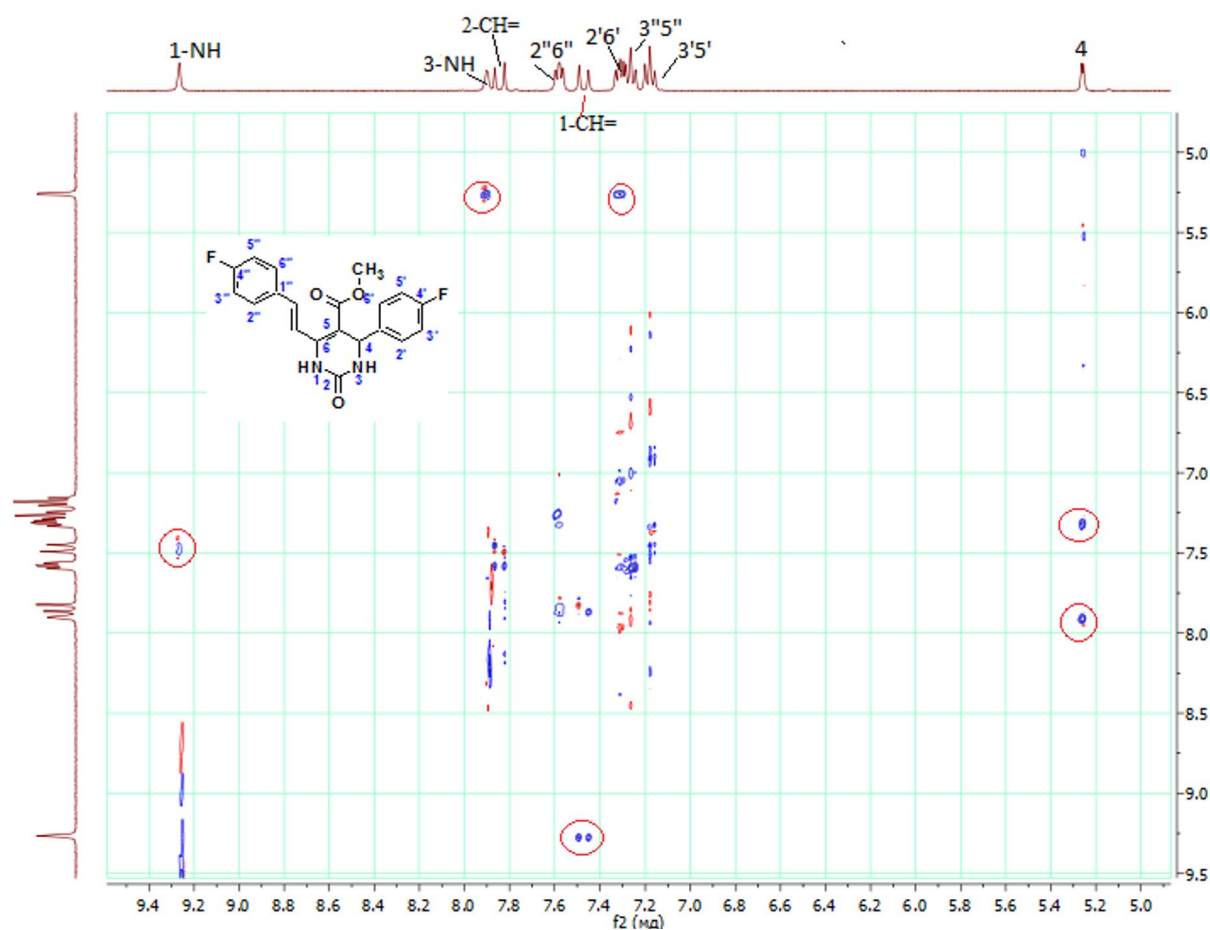


Рис. 2. Фрагмент NOESY-Спектре соединения **3d**

### Выводы

В результате проведенного исследования разработан препаративный метод синтеза новых замещенных (*E*)-стирилпиримидин-5-карбоксилатов, основанный на альдольной конденсации 4-арил-6-метил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов с ароматическими альдегидами при катализе треххлористым железом. Строение всех синтезированных соединений подтверждено совокупностью физико-химических методов анализа.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали в отраженном свете на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two PerkinElmer с длиной волны 700–4000  $\text{см}^{-1}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе «Varian Unity Plus 400 MHz» (400 МГц и 100 МГц соответственно) в растворах ДМСО- $d_6$  при 30 °С. В качестве внутреннего стандарта для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta\text{H} = 2.50$  м.д.) и ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta\text{C} = 39.50$  м.д.) использовали сигналы растворителя. Отнесение сигналов протонов соединения **3d** выполнено с помощью двумерной ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (NOESY)). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре «FINNIGAN MAT.INCOS 50» при ионизационном напряжении 70 эВ



и температуре в камере ионизации 100–220 °С (ИОХ РАН г. Москва). Элементный анализ проводился в аналитической лаборатории ИНЭОС РАН г. Москва на приборе «PerkinElmer 2400». Температура плавления определялась на аппарате для определения точки плавления и кипения BüchiM-560. Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинах «Silufol 254 UV» с использованием элюента гексан – этилацетат.

Методы синтеза и физико-химические характеристики соединений **1(a-d)** описаны в [20].

### Методика получения **3(a-g)**

Смесь дигидропиримидина (1 ммоль) **1(a-d)**, замещенного ароматического альдегида **2(a-d)** (2 ммоль), гексагидрата хлорида железа (0,2 ммоль) и ацетонитрила (15 мл) кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч, после завершения реакции смесь разбавляли водой (50 мл), выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Перекристаллизовывали в изопропанол.

**3a** Метил (*E*)-6-(4-фторстирил)-2-оксо-4-фенил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат: выход 941 мг (33%), т.пл. 242–243 °С. ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3234 (N-H), 2948 ( $\nu\text{CH}_3$ ), 1685 (C=O), 1630 (C=C), 1595, 1582, 1504 (CC в Ph), 1228 (C-F), 1093 ( $\nu\text{C-O-CH}_3$ ), 975 (C-H в транс-CH=CH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.62 (с, 3H, OMe), 5.26 (д, 1H,  $J=3.5$ , H-4), 7.21–7.31 (м, 5H, Ph), 7.35 (т, 2H,  $J=8.4$ , H-3'',5''), 7.47 (д, 1H,  $J=16.7$ , C(a)-H в CH=CH), 7.58 (дд, 2H,  $J=8.4$ , 5.5, H-2'',6''), 7.83 (с, 1H, 3-NH), 7.88 (д, 1H,  $J=16.7$ , C(b)-H в CH=CH), 9.23 (с, 1H, 1-NH). Найдено (%): C, 68.17; H, 4.86; N, 7.95.  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{FN}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 68.26; H, 4.92; N, 8.02.

**3b** Метил (*E*)-4-(4-хлорфенил)-6-(4-хлорстирил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат: выход 586 мг (21%), т.пл. 236 – 237 °С. ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3226 (N-H), 2948 ( $\nu\text{CH}_3$ ), 1687 (C=O), 1635 (C=C), 1601 (CC в Ph), 1227, 1097 ( $\nu\text{C-O-CH}_3$ ), 976 (C-H в транс-CH=CH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.61 (с, 3H, OMe), 5.25 (д, 1H,  $J=3.2$ , H-4), 7.30 (д, 2H,  $J=8.5$ , H-3',5'), 7.42 (д, 2H,  $J=8.5$ , H-2',6'), 7.46 (д, 1H,  $J=16.6$ , C(a)-H в CH=CH), 7.48 (д, 2H,  $J=8.5$ , H-3'',5''), 7.54 (д, 2H,  $J=8.5$ , H-2'',6''), 7.90 (д, 1H,  $J=16.6$ , C(b)-H в CH=CH), 7.93 (уш. с, 1H, 3-NH), 9.31 (с, 1H, 1-NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 51.38, 53.23, 101.48, 120.20, 128.13 (2C), 128.58 (2C), 128.85 (2C), 129.04 (2C), 132.03, 133.55, 133.79, 134.80, 142.99, 144.97, 152.27, 165.47. Найдено (%): C, 59.57; H, 4.00; N, 6.95.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . Вычислено (%): C, 59.51; H, 3.99; N, 7.03.

**3c** Метил (*E*)-4-(4-хлорфенил)-6-(4-фторстирил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат: выход 745 мг (27%), т.пл. 220–221 °С. ИК спектр,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3226 (N-H), 2950 ( $\nu\text{CH}_3$ ), 1688 (C=O), 1634 (C=C), 1226 (C-F), 976 (C-H в транс-CH=CH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.61 (с, 3H, OMe), 5.26 (д, 1H,  $J=3.5$ , H-4), 7.22 (т, 2H,  $J=8.3$ , H-3'',5''), 7.31 (дд, 2H,  $J=8.3$ , 5.4, H-2'',6''), 7.47 (д, 1H,  $J=16.8$ , C(a)-H в CH=CH), 7.50 (д, 2H,  $J=8.5$ , H-3',5'), 7.58 (д, 2H,  $J=8.5$ , H-2',6'), 7.85 (д, 1H,  $J=16.8$ , C(b)-H в CH=CH), 7.93 (с, 1H, 3-NH), 9.30 (уш. с, 1H, 1-NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 51.37, 53.22, 101.15, 116.0 (д, 2C,  $J_{\text{CF}}=21.5$ ), 119.35 (д,  $J_{\text{CF}}=2.9$ ), 128.14 (2C), 128.59 (2C), 129.30 (д, 2C,  $J_{\text{CF}}=8.6$ ), 132.03,



132.48 (д,  $J_{CF}=3.5$ ), 134.00, 143.05, 145.16, 152.33, 162.52 (д,  $J_{CF}=247.2$ ), 165.52. Найдено (%): С, 62.10; Н, 4.17; N, 7.24.  $C_{20}H_{16}ClFN_2O_3$ . Вычислено (%): С, 62.01; Н, 4.19; N, 7.28.

**3d** Метил (*E*)-4-(4-фторфенил)-6-(4-фторстирил)-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат: выход 1.362 г (49%), т.пл. 223-224 °С. ИК спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3240 (N-H), 2953 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>), 1680 (C=O), 1631 (C=C), 1606 (CC в Ph), 1224 (C-F), 1095 ( $\nu$  C-O-CH<sub>3</sub>), 972 (C-H в транс-CH=CH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 3.62 (с, 3H, OMe), 5.26 (д, 1H,  $J=3.5$ , H-4), 7.18 (т, 2H,  $J=8.8$ , H-3',5'), 7.27 (т, 2H,  $J=8.8$ , H-3'',5''), 7.31 (дд, 2H,  $J=8.5$ , 5.5, H-2',6'), 7.47 (д, 1H,  $J=16.6$ , C(a)-H в CH=CH), 7.58 (дд, 2H,  $J=8.5$ , 5.5, H-2'',6''), 7.84 (д, 1H,  $J=16.6$ , C(b)-H в CH=CH), 7.90 (уш.с, 1H, 3-NH), 9.26 (уш.с, 1H, 1-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 51.33, 53.13, 101.47, 115.30 (д, 2C,  $J_{CF}=21.5$ ), 115.97 (д, 2C,  $J_{CF}=21.5$ ), 119.39 (д,  $J_{CF}=3.1$ ), 128.19 (д, 2C,  $J_{CF}=8.6$ ), 129.26 (д, 2C,  $J_{CF}=8.6$ ), 132.48 (д,  $J_{CF}=3.1$ ), 133.88, 140.36, 144.97, 152.34, 161.41 (д,  $J_{CF}=246.5$ ), 162.21 (д,  $J_{CF}=246.5$ ), 165.55. Найдено (%): С, 64.86; Н, 4.35; N, 7.56.  $C_{20}H_{16}F_2N_2O_3$ . Вычислено (%): С, 64.79; Н, 4.42; N, 7.62.

**3e** Метил (*E*)-6-(3,4-дихлорстирил)-4-(4-фторфенил)-2-окси-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат: выход 1.306 г (41%), т.пл. 248-249 °С. ИК спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3238 (N-H), 2949 ( $\nu$ CH<sub>3</sub>), 1669 (C=O), 1626 (C=C), 1604 (CC в Ph), 1218 (C-F), 1091 ( $\nu$  C-O-CH<sub>3</sub>), 975 (C-H в транс-CH=CH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 3.61 (с, 3H, OMe), 5.26 (д, 1H,  $J=3.5$ , H-4), 7.18 (т, 2H,  $J=8.8$ , H-3',5'), 7.31 (дд, 2H,  $J=8.8$ , 5.0, H-2',6'), 7.40 (д, 1H,  $J=16.7$ , C(a)-H в CH=CH), 7.52 (дд, 1H,  $J=8.4$ , 2.0, H-6''), 7.69 (д, 1H,  $J=8.4$ , H-5''), 7.73 (д, 1H,  $J=2.0$ , H-2''), 7.89 (д, 1H,  $J=16.7$ , C(b)-H в CH=CH), 7.92 (уш.с, 1H, 3-NH), 9.28 (уш.с, 1H, 1-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 51.43, 53.17, 102.23, 115.34 (д, 2C,  $J_{CF}=21.7$ ), 121.88, 127.06, 128.22 (д, 2C,  $J_{CF}=8.3$ ), 128.76, 131.17, 131.22, 131.70, 132.45, 136.79, 140.23 (д,  $J_{CF}=3.3$ ), 144.52, 152.25, 161.44 (д,  $J_{CF}=243.8$ ), 165.45. Найдено (%): С, 57.03; Н, 3.59; N, 6.65.  $C_{20}H_{15}Cl_2FN_2O_3$ . Вычислено (%): С, 57.09; Н, 3.52; N, 6.62.

**3f** Метил (*E*)-6-(4-хлорстирил)-2-оксо-4-(*n*-толил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат: выход 811 мг (28%), т.пл. 209-210 °С. ИК спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3221 (N-H), 2951 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>), 1692 (C=O), 1631 (C=C), 1094 ( $\nu$  C-O-CH<sub>3</sub>), 974 (C-H в транс-CH=CH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 2.24 (с, 3H, Me), 3.60 (с, 3H, OMe), 5.23 (д, 1H,  $J=3.4$ , H-4), 7.11 (д, 2H,  $J=8.5$ , H-3',5'), 7.16 (д, 2H,  $J=8.5$ , H-2',6'), 7.48 (д, 2H,  $J=8.2$ , H-3'',5''), 7.54 (д, 1H,  $J=16.7$ , C(a)-H в CH=CH), 7.59 (д, 2H,  $J=8.2$ , H-2'',6''), 7.70 (с, 1H, 3-NH), 7.91 (д, 1H,  $J=16.7$ , C(b)-H в CH=CH), 9.22 (с, 1H, 1-NH). Найдено (%): С, 65.88; Н, 5.00; N, 7.32.  $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ . Вычислено (%): С, 65.91; Н, 4.99; N, 7.28.

**3g** Метил (*E*)-6-(4-фторстирил)-2-оксо-4-(*n*-толил)-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат: выход 421 мг (15%), т.пл. 220 – 221 °С. ИК спектр,  $\nu/cm^{-1}$ : 3229 (N-H), 2951 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>), 1687 (C=O), 1634 (C=C), 1598, 1586, 1507 (CC в Ph), 1227 (C-F), 1099 ( $\nu$  C-O-CH<sub>3</sub>), 974 (C-H в транс-CH=CH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., J/Гц): 2.26 (с, 3H, Me), 3.60 (с, 3H, OMe), 5.22 (д, 1H,  $J=3.4$ , H-4), 7.14 (д, 2H,  $J=8.4$ , H-3',5'), 7.17 (д, 2H,  $J=8.4$ , H-2',6'), 7.26 (т, 2H,  $J=8.6$ , H-3'',5''), 7.46 (д, 1H,  $J=16.6$ , C(a)-H в CH=CH), 7.57 (дд, 2H,  $J=8.6$ , 5.6, H-2'',6''), 7.84 (с, 1H, 3-NH), 7.85 (д, 1H,  $J=16.6$ , C(b)-H в CH=CH), 9.21 (с, 1H, 1-NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 20.63, 51.26, 53.48, 101.81, 115.85,



116.06, 126.09 (2C), 129.06 (2C), 129.17, 129.26, 132.52, 132.55, 133.63, 136.63, 141.17, 144.67, 152.49, 165.64. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 388  $[M]^+(23)$ , 386  $[M]^+(72)$ , 329 (35), 327 (100), 275 (59), 59(10). Найдено (%): C, 68.84; H, 5.23; N, 7.65.  $C_{21}H_{19}FN_2O_3$ . Вычислено (%): C, 68.41; H, 5.29; N, 7.63.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sarvaiya B. H., Vaja P. I., Paghdar N. A., Ghelani S. M. Medicinal perspective of a promising scaffold-dihydropyrimidinones: A review. *J. Heterocycl. Chem.*, 2024, 61(8), 1325-1348. DOI: 10.1002/jhet.4855
2. A Naikoo R., A Mir M., Bhat S., Tomar R., A Bhat R., A Malla M. Biological activities and synthetic approaches of dihydropyrimidinones and thiones-an updated review. *Curr. Bioact. Compd.*, 2016, 12(4), 236-250. DOI: 10.2174/15734072126661605171500
3. Adigun R. A., Malan F. P., Balogun M. O., October N. Design, synthesis, and in silico-in vitro antimalarial evaluation of 1, 2, 3-triazole-linked dihydropyrimidinone quinoline hybrids. *Struct. Chem.*, 2023, 34(6), 2065-2082. DOI: 10.1007/s11224-023-02142-y
4. Kanwal M., Nadeem H., Malik S., Maqsood S. Synthesis, characterization and biological profile of some new dihydropyrimidinone derivatives. *Heliyon*, 2025, 11(1). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e41152
5. Bhat M. A., Naglah A. M., Bakheit A. H., Al-Omar M. A., Ansari S. A., Alkahtani H. M., Aleanizy F. S., Eltayb E. K., Alqahtani F. Y. Novel indole derivatives of dihydropyrimidinone: Synthesis, characterization, molecular docking and antimicrobial activity. *J. Mol. Struct.*, 2023, 1291, 136091. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.136091
6. de Azambuja G. O., Svetaz L., Gonçaves I. L., Corbelini P. F., von Poser G. L., Kawano D. F., Zacchino S., Eiffler-Lima V. L. In vitro antifungal activity of dihydropyrimidinones/thiones against *Candida albicans* and *Cryptococcus neoformans*. *Curr. Bioact. Compd.*, 2019, 15(6), 648-655. DOI: 10.2174/1573407214666180926115745
7. Siva Ranjani J., Selvinthanuja C., Sivakumar T. # 195 Synthesis, characterization and antifungal activity of azo coupled dihydropyrimidinones. *J. Pharm. Chem.*, 2022, 8(Supplement).
8. Khasimbi S., Ali F., Manda K., Sharma A., Chauhan G., Wakode S. Dihydropyrimidinones scaffold as a promising nucleus for synthetic profile and various therapeutic targets: A Review. *Curr. Org. Synth.*, 2021, 18(3), 270-293. DOI: 10.2174/1570179417666201207215710
9. Adriaty D., Suwito H., Puspaningsih N. N. T., Permanasari A. A., Natri A. M., Shimizu K. In Vitro Antiviral Activity and Molecular Docking Analysis of Dihydropyrimidinone, Chromene and Chalcone Derivatives Against SARS-CoV-2. *Trends in Sciences*, 2026, 23(2). DOI: 10.48048/tis.2026.11438
10. Kim J., Ok T., Park C., So W., Jo M., Kim Y., Seo M., Lee D., Jo S., Ko Y., Choi I., Park Y., Yoon J., Ju M. K., Ahn J., Kim J., Han S-J, Kim T-H, Cechetto J., Nam J., Liuzzi M., Sommer P., No Z. A novel 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one: HIV-1 replication inhibitors with improved metabolic stability. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2012, 22(7), 2522-2526. DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.01.133
11. Mostafa A. S., Selim K. B. Synthesis and anticancer activity of new dihydropyrimidinone derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2018, 156, 304-315. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.07.004
12. Elso O., Liñares G. G., Sülsen V. Current Status on 1, 4-Dihydropyridine Derivatives against Human Pathogenic Parasites. *Curr. Top. Med. Chem.*, 2023, 30(15), 1689-1711. DOI: 10.2174/0929867330666221104162901
13. Panda K. C., Kumar B. R., Sruti J. Microwave assisted synthesis, antihypertensive activity, docking and SAR studies of some dihydropyrimidines. *Bioscene*, 2024, 21, 1084-1105.
14. Zohny Y. M., Awad S. M., Rabie M. A., Al-Saidan O. A. Synthesis of dihydropyrimidines: isosteres of Nifedipine and evaluation of their calcium channel blocking efficiency. *Molecules*, 2023, 28(2), 784. DOI: 10.3390/molecules28020784
15. Kappe C. O. Multicomponent reactions. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, 95-120 pp.



16. **Shutalev A. D., Aksenov A. N.** Simple synthesis of 4-aryl-6-styryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-2-ones by the alkaline hydrolysis of Biginelli compounds. *Mendeleev Commun.*, 2005, 15(2), 73-75. DOI: 10.1070/MC2005v015n02ABEH002023
17. **Zhang L., Zhang Z., Liu Q., Liu T., Zhang G.** Iron-catalyzed vinylogous aldol condensation of Biginelli products and its application toward pyrido[4,3-*d*]pyrimidinones. *J. Org. Chem.*, 2014, 79(5), 2281-2288. DOI: 10.1021/jo402773r
18. **Correa A., Mancheño O. G., Bolm C.** Iron-catalysed carbon-heteroatom and heteroatom-heteroatom bond forming processes. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37(6), 1108-1117. DOI: 10.1039/B801794H
19. **Sherry B. D., Fürstner A.** The promise and challenge of iron-catalyzed cross coupling. *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41(11), 1500-1511. DOI: 10.1021/ar800039x
20. **Hu E. H., Sidler D. R., Dolling U. H.** Unprecedented catalytic three component one-pot condensation reaction: an efficient synthesis of 5-alkoxycarbonyl-4-aryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones. *J. Org. Chem.*, 1998, 63(10), 3454-3457. DOI: 10.1021/jo970846u

Поступила в редакцию 23.02.2026

Одобрена после рецензирования 09.03.2026

Принята к опубликованию 17.03.2026



Научная статья

УДК 615.015.11

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-84-92

## IN SILICO ПРОФИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИГИДРО-1Н-[1,4]ОКСАЗИНО[4,3-А]БЕНЗИМИДАЗОЛА: ПРОГНОЗ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ADME-ПРОФИЛЯ

Ю.Р. Александрова<sup>1,3</sup>, М.В. Кучеренко<sup>1,2</sup>, И.А. Шагина<sup>1,3</sup>, Л.И. Савина<sup>1</sup>,  
Р.С. Бегунов<sup>2</sup>, А.А. Зубишина<sup>1,2</sup>, М.Е. Неганова<sup>1,3</sup>

Юлия Романовна Александрова, канд. биол. наук, старший научный сотрудник; Мария Викторовна Кучеренко, лаборант-исследователь; Инна Александровна Шагина, младший научный сотрудник; Луиза Ильинична Савина, лаборант-исследователь; Роман Сергеевич Бегунов, канд. хим. наук, доц.; Алла Александровна Зубишина, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.; Маргарита Евгеньевна Неганова, докт. биол. наук, вед. науч. сотр.

<sup>1</sup>Ярославский государственный медицинский университет, Ярославль, Россия, [mariaku1505@gmail.com](mailto:mariaku1505@gmail.com), [luizasavina2000@mail.ru](mailto:luizasavina2000@mail.ru)

<sup>2</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия, [begunov@bio.uniyar.ac.ru](mailto:begunov@bio.uniyar.ac.ru)

<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия [yulia.aleks.97@mail.ru](mailto:yulia.aleks.97@mail.ru), [neganova83@mail.ru](mailto:neganova83@mail.ru)

**Ключевые слова:**  
конденсированные  
производные  
бензимидазола,  
морфолиновый цикл,  
прогнозирование  
цитотоксического  
профиля,  
фармацевтическая  
активность оценка  
фармакокинетических  
параметров

**Аннотация.** В предыдущих работах нами был синтезирован ряд производных 3,4-дигидро-1Н-оксазино[4,3-а]бензимидазола, включая ранее не описанные в литературе соединения, путем функционализации производного бензимидазола с аннелированным морфолиновым циклом в реакции  $S_EAr$ . С целью оценки их потенциала как фармацевтических субстанций проведен *in silico* анализ цитотоксического профиля и фармакокинетических параметров. Прогнозируемая цитотоксичность выявила высокую вероятность токсического воздействия на нервную и дыхательную системы для соединений с классами токсичности от II до IV и  $LD_{50}$  в диапазоне 10-1500 мг/кг. Полученные данные предполагают потенциальный противоопухолевый эффект соединений в отношении глиом и рака легких. Анализ ADME-профиля соединений показал соответствие всех молекул правилу Липинского, что делает целесообразным дальнейшее исследование их противоопухолевого потенциала в *in vitro* исследованиях.

### Для цитирования:

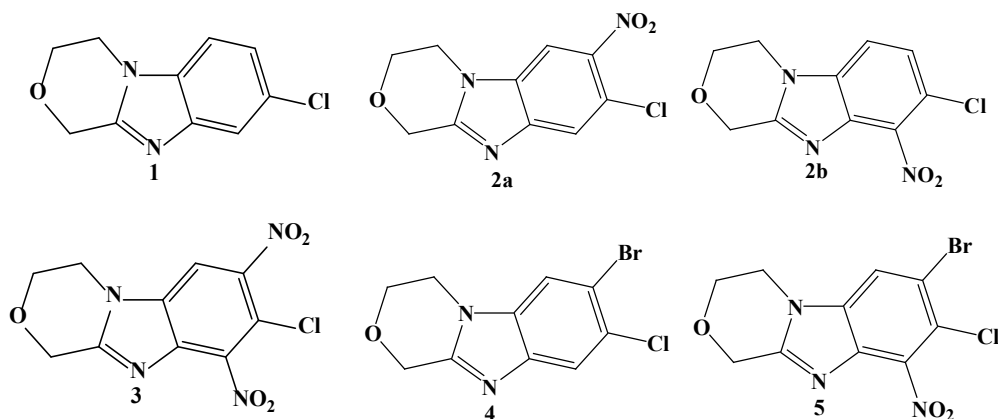
Александрова Ю.Р., Кучеренко М.В., Шагина И.А., Савина Л.И., Бегунов Р.С., Зубишина А.А., Неганова М.Е. *In silico* профилирование производных 3,4-дигидро-1Н-[1,4]оксазино[4,3-а]бензимидазола: прогноз цитотоксических свойств и ADME-профиля // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 84-92. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>



## Введение

Наличие в структуре молекулы бензимидазольного цикла, являющегося биоизостерным аналогом индольного и пуринового ядер, способствует проявлению веществом широкого спектра биологической активности [1-5]. Модификация 1,2,5,6-положений бензимидазола с помощью различных заместителей, от простых атомов или небольших групп до сложных или циклических фрагментов, значительно влияет на их биологическую активность [6]. В большей степени сказывается наличие аннелированного к имидазолу предельного гетероцикла. Такие конденсированные производные бензимидазола с узловым атомом азота обладают высокой антимикробной [7, 8], противогрибковой [9], противовирусной [10], противоопухолевой [11-13] и противовоспалительной активностью [14, 15]. Поэтому исследование структурного разнообразия замещенных бензимидазолов всегда было актуальной темой в области медицинской химии.

Ранее нами в ряде работ [16, 17] был осуществлен синтез производного бензимидазола, содержащего аннелированный по положениям 1 и 2 морфолиновый цикл и проведена его функционализация в реакции  $S_EAr$ . В результате был получен ряд производных 3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазола, в том числе не описанных в литературе (рис. 1).



**Рис. 1.** Структура производных 3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазола: 8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазол (1), 7-нитро-8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазол (2a), 9-нитро-8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазол (2b), 7,9-динитро-8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазол (3), 7-бром-8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазол (4) и 7-бром-9-нитро-8-хлор-3,4-дигидро-1*H*-[1,4]оксазино[4,3-*a*]бензимидазол (5)

С целью оценки возможности использования данных соединений для разработки активных фармацевтических субстанций методами *in silico* нами была проведена оценка цитотоксического профиля и фармакокинетических параметров - абсорбции, распределения, метаболизма и выведения (ADME) синтезированных соединений.

## Основная часть

Для выполнения прогноза цитотоксической активности синтезированных молекул и эффектами структурно схожих соединений, описанных в литературе, была выполнена процедура *in silico* предсказания цитотоксичности с помощью веб-сервера ProTox 3.0.



Согласно базе данных ProTox 3.0, все соединения с высокой степенью вероятности могут обладать выраженным действием на нервную и дыхательную системы, но с разной степенью токсичности. Вероятность токсического эффекта на нервную систему для соединений **1**, **2a**, **2b**, **4** и **5** составила 0.87, 0.57, 0.55 и 0.87, соответственно. Значение вероятности для вещества **3** находилось в пределах ниже допустимого диапазона. Вероятность токсичного эффекта на дыхательную систему для соединений **1**, **2a**, **2b**, **3**, **4** и **5** составила 0.94, 0.79, 0.79, 0.77 и 0.92 и 0.78, соответственно.

Для соединений **1**, **2a**, и **4** была характерна 4-я степень, для соединений **2b** и **3** - 3-я степень токсичности. Самым токсичным оказалось соединение **5**, обладающее 2-ой степенью пероральной токсичности.

Следует также отметить, что прогнозируемые полумлетальные дозы ( $LD_{50}$ ) для **1**, **2a**, **2b**, **3**, **4** и **5** составили 1000 мг/кг, 1500 мг/кг, 91 мг/кг, 91 мг/кг, 1000 мг/кг и 10 мг/кг, соответственно. Интересно, что при смене положения нитрогруппы в случае соединений **2a** и **2b**,  $LD_{50}$  заметно понижается в случае **2b**.

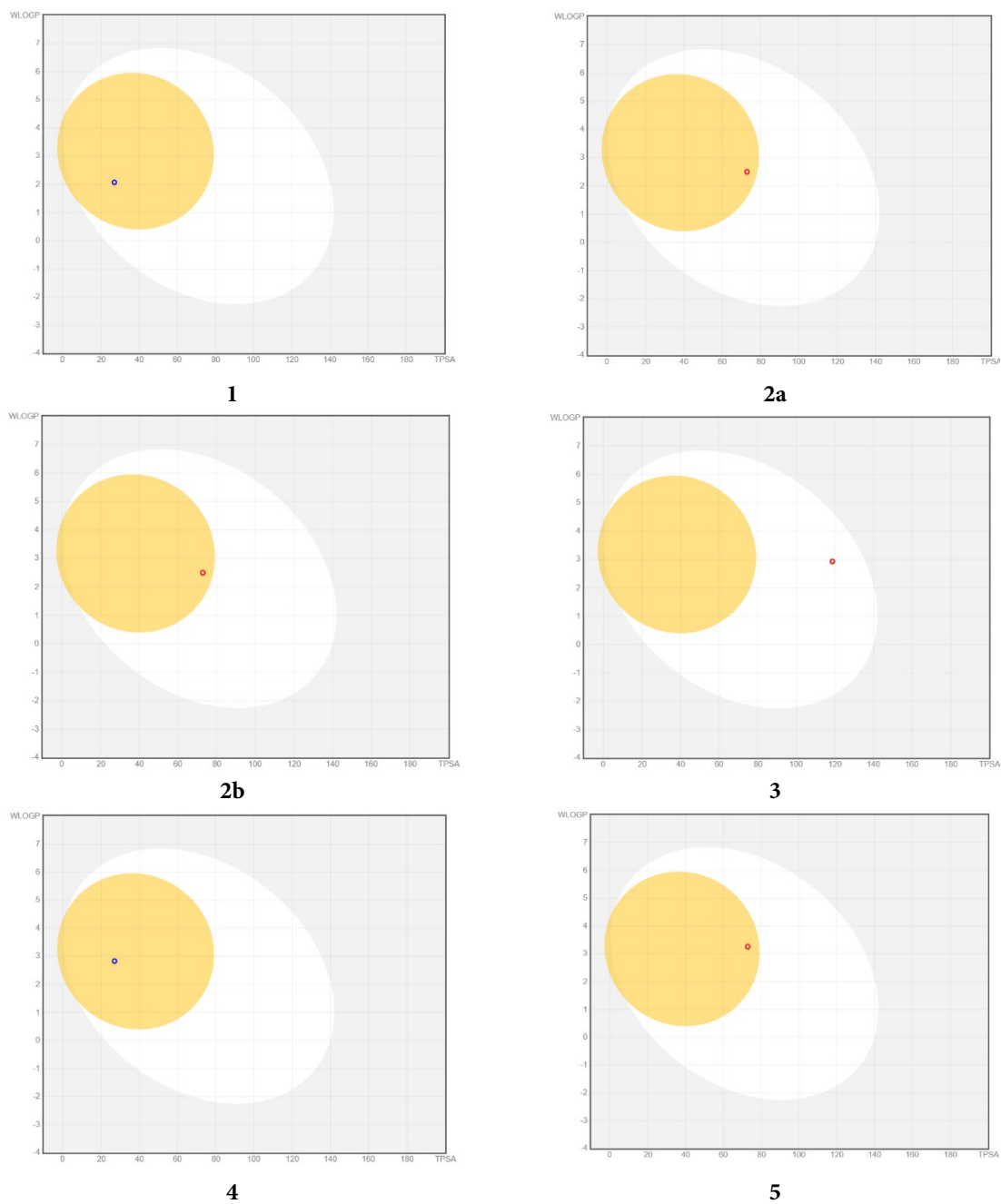
Таким образом, исходя из полученных с использованием веб-сервера ProTox 3.0 данных можно предположить, что соединения **1**, **2a**, **2b**, **3**, **4** и **5** могут потенциально обладать противоопухолевым эффектом в отношении опухолей головного мозга и легких.

Хорошо известно, что для обеспечения эффективности лекарственного препарата активная молекула должна в достаточной концентрации достигать мишени в организме и сохраняться в биоактивной форме в течение времени, необходимого для реализации целевых биологических эффектов. Процесс разработки лекарственных средств включает раннюю оценку фармакокинетических параметров на этапах поиска кандидатов, когда количество исследуемых соединений высоко, а доступ к физическим образцам ограничен [18].

Поэтому для предварительной оценки потенциала синтезированных молекул как лекарственных кандидатов был выполнен анализ их фармакокинетических свойств с использованием программного обеспечения, доступного на онлайн-портале SwissADME [19].

Для наглядного отображения результатов исследования фармакокинетических свойств соединений на рисунке 2 представлены прогностические модели «Boiled egg». Эта модель позволяет оценить пассивную абсорбцию в желудочно-кишечном тракте и проникновение в мозг потенциальных лекарственных средств путём расчёта их липофильности и полярности.

На основании расчётных данных значение такого параметра, как топологическая полярная площадь поверхности (TPSA), дескриптор, используемый для описания способности лекарственных препаратов проникать через клетки через биологические барьеры, составили от  $27.05 \text{ \AA}^2$  до  $118.69 \text{ \AA}^2$ , что находится в допустимых пределах. Это свидетельствует о том, что все соединения могут быть позиционированы для перорального применения благодаря высокой скорости абсорбции в желудочно-кишечном тракте человека.



**Рис. 2.** Модель «Boiled egg» для прогнозирования пассивной абсорбции соединений в желудочно-кишечном тракте (белая область) и их проникновения в мозг (жёлтая область). Точки, окрашенные в синий цвет, обозначают молекулы, которые, по прогнозам, являются субстратами Р-гликопротеина и, следовательно, активно выводятся из мозга или попадают в просвет желудочно-кишечного тракта. Если молекула не является субстратом Р-гликопротеина, соответствующая точка окрашена в красный цвет.

Кроме того, всем соединениям, за исключением 3, была предсказана способность проникать через гематоэнцефалический барьер, о чём свидетельствует присутствие точек в жёлтой области, что, очевидно, предполагает возможность их использования для терапевтического вмешательства и при злокачественных новообразованиях центральной нервной системы. Интересно, что полученные данные хорошо коррелируют с результатами, полученными в предыдущем эксперименте, где именно для соединения 3 вероятность токсического влияния на нервную систему находилась ниже допустимых значений.

**Таблица 1.** Параметры ADME и биодоступности исследуемых соединений 1-5

Соединение	MW (g/M)	Donors	Acceptors	TPSA, Å <sup>2</sup>	Log Po/v	BA
<b>1</b>	208.64	0	2	27.05	1.92	0.55
<b>2a</b>	253.64	0	4	72.87	1.29	0.55
<b>2b</b>	253.64	0	4	72.87	1.27	0.55
<b>3</b>	298.64	0	6	118.69	0.65	0.55
<b>4</b>	287.54	0	2	27.05	2.54	0.55
<b>5</b>	332.54	0	4	72.87	1.88	0.55

Сокращения: MW - молекулярная масса (менее 500 дальтон); доноры - количество доноров водородных связей (не более 5); акцепторы - количество акцепторов водородных связей (не более 10); TPSA - общая площадь полярной поверхности (не более 150); Log Po/v - коэффициент распределения октанол-вода (не более 5); BA - оценка биодоступности.

Более того, результаты расчёта значений основных переменных фармакокинетических характеристик, представленные в таблице 1, показывают, что данные молекулы полностью подчиняется правилу Липинского, попадая в диапазон параметров, которым должен обладать препарат, а также имеет хороший прогнозируемый индекс биодоступности (0.55).

Также нами был проведен анализ полученных данных относительно потенциала ингибирования молекулами изоферментов цитохрома P450 (CYP), которые играют ключевую роль в фазе I метаболизма, преимущественно в печени [20]. Как представлено в таблице 2, все тестируемые соединения демонстрируют прогнозируемую ингибирующую активность исключительно в отношении изоформы CYP1A2, в то время как ингибирование других клинически значимых изоформ (CYP2C19, CYP2C9, CYP2D6, CYP3A4) не предсказывается. Этот результат предполагает минимальный риск существенных побочных эффектов (в частности, сердечно-сосудистых, нейролептических и усиления миотоксичности), связанных с данными изоформами цитохрома P450.

**Таблица 2.** Фармакокинетические параметры исследуемых соединений 1-5

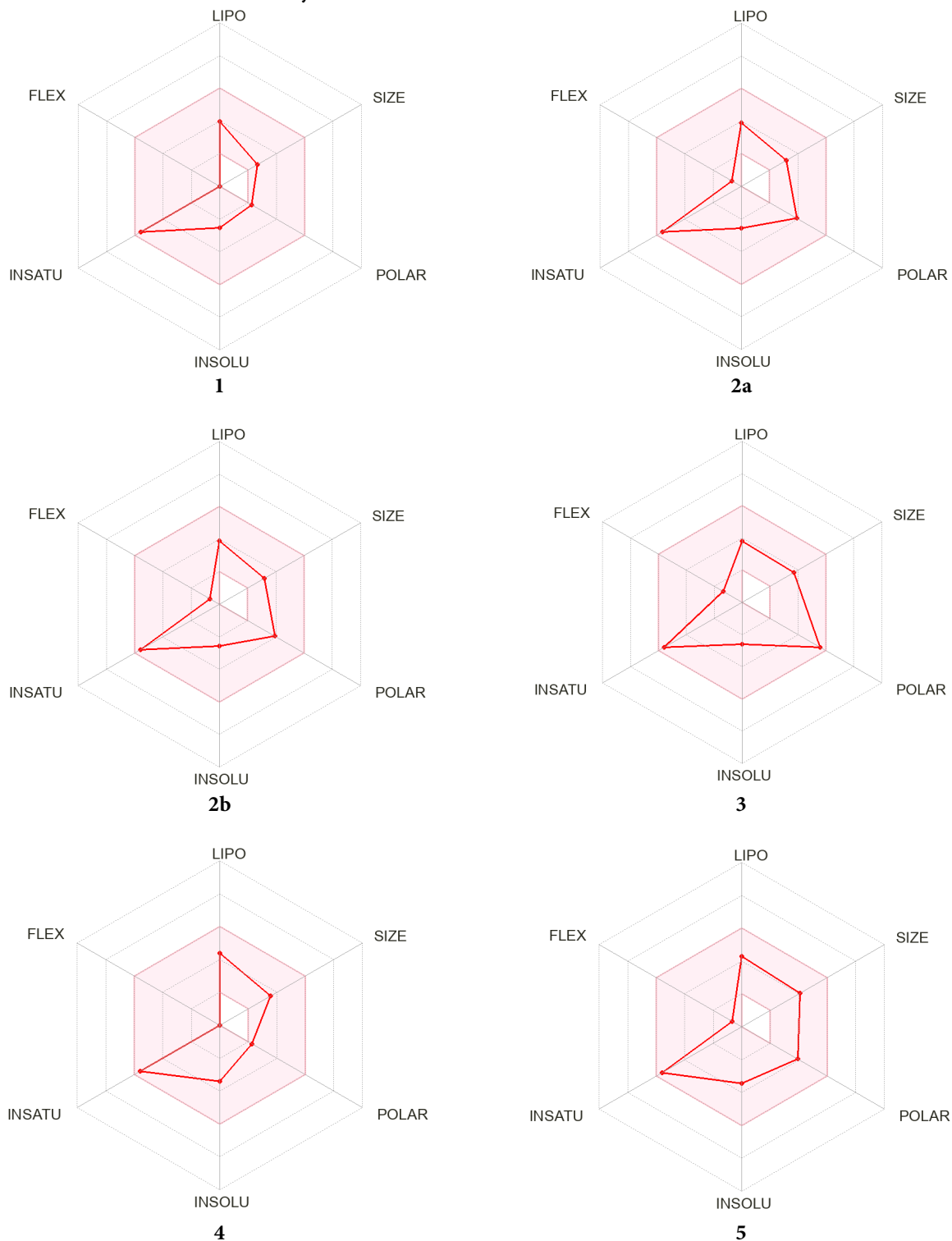
Соединение	Ингибирование				
	CYP1A2	CYP2C19	CYP2C9	CYP2D6	CYP3A4
<b>1</b>	+	-	-	-	-
<b>2a</b>	+	-	-	-	-
<b>2b</b>	+	-	-	-	-
<b>3</b>	+	-	-	-	-
<b>4</b>	+	-	-	-	-
<b>5</b>	+	-	-	-	-

Сокращения: «+» - является ингибитором, «-» - не является ингибитором.

Полученные результаты также наглядно представлены на рисунке 3, на котором отражены радары биодоступности исследуемых соединений, отображающие соответствие соединений критериям лекарственного подобия по шести ключевым физико-химическим свойствам, включая липофильность (от -0.7 до +5.0), размер (молекулярная масса от 150 до 500 г/моль), полярность (от 20 до 130 Å<sup>2</sup>), растворимость (не более 6), насыщенность (доля атомов углерода в *sp*<sup>3</sup>-гибридизации не менее 0.25) и конформационную гибкость (не более девяти вращающихся связей) [19]. Было обнаружено, что молекулы по всем параметрам попадают в необходимую зону, что



подтверждает перспективность молекул в качестве потенциальных биодоступных агентов. Другими словами, основываясь на данных, представленных в таблице 1 и рисунках 2 и 3, можно предположить, что соединения обладают хорошими ADME-свойствами и высокой биодоступностью.



**Рис. 3.** Радарная диаграмма биодоступности соединений 1, 2a, 2b, 3, 4 и 5. На графиках представлены параметры LIPO (липофильность), SIZE (молекулярная масса), POLAR (полярность), INSOLO (нерастворимость), INSATU (ненасыщенность) и FLEX (конформационная гибкость). Зона, окрашенная в розовый цвет, соответствует идеальным значениям биодоступности при приеме внутрь; красная линия – прямое значение для исследуемого соединения.



Таким образом, проведенный *in silico* анализ синтезированных производных 3,4-дигидро-1*H*-оксазино[4,3-*a*]бензимидазола выявил их цитотоксический потенциал в отношении нервной и дыхательной систем, что предполагает эффективность данных соединений против глиом и рака легких. Одновременно полное соответствие правилу Липинского, благоприятный ADME-профиль и способность большинства соединений проникать через гематоэнцефалический барьер подтверждают перспективность их дальнейшего рассмотрения в качестве пероральных агентов в первую очередь для терапии опухолей центральной нервной системы. Следует отметить, что такое *in silico* профилирование молекул играет ключевую роль на ранних этапах разработки потенциальных лекарственных препаратов, позволяя отсеивать неперспективные структуры и оптимизировать лиганды до проведения ресурсоемких *in vitro* экспериментов. Использование данного подхода обосновало целесообразность дальнейших биологических исследований 3,4-дигидро-1*H*-оксазино[4,3-*a*]бензимидазола и рекомендовало их к рассмотрению в качестве кандидатов в потенциальные противоопухолевые агенты.

### Экспериментальная часть

#### **Оценка токсикологического цитотоксического профиля конденсированных производных бензимидазола 1-5 *in silico*.**

Оценку токсикологического цитотоксического профиля конденсированных производных бензимидазола 1-5 проводили с помощью веб-сервера ProTox 3.0 (<https://tox.charite.de>). Данная программа использует модели молекулярного сходства и машинного обучения для прогнозирования 61 показателя токсичности, таких как острая токсичность, органотоксичность, клиническая токсичность, молекулярно-иницирующие события (MIE), неблагоприятные последствия (Tox21), а также ряд других токсикологических показателей и нецелевых показателей токсичности [21].

#### **Оценка фармацевтической активности конденсированных производных бензимидазола 1-5 *in silico*.**

Анализ фармакокинетических свойств конденсированных производных бензимидазола 1-5 проводили с использованием программного обеспечения Швейцарского института биоинформатики, доступного на онлайн-портале SwissADME (<http://www.swissadme.ch>) [19].

Программа SwissADME основана на комбинации эмпирических моделей, количественных соотношений «структура-активность» (QSAR) и физико-химических дескрипторов для прогнозирования фармакокинетических свойств малых молекул. Она интегрирует алгоритмы, такие как BOLED (для оценки липофильности на основе logP), iLOGP (физическая модель на основе свободной энергии), правила Липински, Гхосе, Вебера и Мюгге для оценки лекарственной подобности, а также модели растворимости, абсорбции (включая Caco-2 и P-gp), гепатотоксичности и синтетической доступности (SAscore). Эти методы опираются на обширные базы данных экспериментальных значений и машинное обучение.



### Конфликт интересов

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

### Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания на осуществление научных исследований и разработок федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации на 2025 год по теме: «Разработка новых лекарственных препаратов для таргетной химиотерапии онкологических заболеваний на основе конденсированных производных бензимидазола с узловым атомом азота».

### Список источников

1. Ersan R.H., Kuzu B., Yetkin D., Alagoz M.A., Dogen A., Burmaoglu S. 2-Phenyl substituted Benzimidazole derivatives: Design, synthesis, and evaluation of their antiproliferative and antimicrobial activities. *Med. Chem. Res*, 2022, 16(31), 1192-1208. DOI: 10.1007/s00044-022-02900-3.
2. Pham E.C., Le Thi T.V., Ly Hong H.H., Vo Thi B.N., Vong L.B., Vu T.T., Vo D.D., Tran Nguyen N.V., Bao Le K.N., Truong T.N. N,2,6-Trisubstituted 1H-benzimidazole derivatives as a new scaffold of antimicrobial and anticancer agents: design, synthesis, *in vitro* evaluation, and *in silico* studies. *RSC Adv.*, 2022, 13(1), 399-420. DOI:10.1039/d2ra06667j.
3. Bansal S., Gaur R., Bhardwaj H., Kumar N., Sharma G.K., Mishra S.S. Synthesis, biological evaluation, and molecular docking studies of benzimidazole derivatives substitutes as new antimicrobial agents. *JDDMC*, 2024, 10(2), 54-66. DOI:10.11648/j.jddmc.20241002.12.
4. Ahmed A.E.R., Hassan Y.A.-E. Benzimidazole derivatives as potential chemotherapeutic agents. *Curr. Drug Ther.* 2013, 8(1), 1-14. DOI: 10.2174/1574885511308010001
5. Akhtar W., Khan M.F., Verma G., Shaquiquzaman M., Rizvi M.A., Mehdi S.H., Akhter M., Alam M.M. Therapeutic evolution of benzimidazole derivatives in the last quinquennial period. *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, 126, 705-753. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.12.010
6. Бегунов Р.С., Егоров Д.О., Четвертакова А.В., Савина Л.И., Зубишина А.А. Антибактериальная активность галоген- и нитропроизводных бензимидазола в отношении *Bacillus subtilis*. *Антибиотики и химиотер.*, 2023, 68(3-4), 19-24. DOI: 10.37489/0235-2990-2023-68-3-4-19-24.
7. Бегунов Р.С., Зайцева Ю.В., Соколов А.А., Егоров Д.О., Филимонов С.И. Синтез и антибактериальная активность 1,2,3,4-тетрагидро- и пиридо[1,2-а]бензимидазолов. *Хим. фарм. журнал*, 2022, 56(1), 25-31. DOI: 10.30906/0023-1134-2022-56-1-25-31
8. Nandwana N.K., Singh R.P., Patel O.P.S., Dhiman S., Saini H.K., Jha P.N., Kumar A. Design and Synthesis of Imidazo/Benzimidazo[1,2-c]quinazoline Derivatives and Evaluation of Their Antimicrobial Activity. *ACS Omega*, 2018, 3(11), 16338-16346. DOI: 10.1021/acsomega.8b01592.
9. Mohamed B.G., Abdel-Alim A.M., Hussein M.A. Synthesis of 1-acyl-2-alkylthio-1,2,4-triazolobenzimidazoles with antifungal, anti-inflammatory and analgesic effects. *Acta Pharm.*, 2006, 56(1), 31-48.
10. Huo X., Hou D., Wang H., He B., Fang J., Meng Y., Liu L., Wei Z., Wang Z., Liu F.W. Design, synthesis, *in vitro* and *in vivo* anti-respiratory syncytial virus (RSV) activity of novel oxizine fused benzimidazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2021, 224, Article 113684. DOI: 10.1016/j.ejmech.2021.113684.
11. Wang H., Meng Y., Yang J., Huang H., Zhao Y., Zhu C., Wang C., Liu F.W. Design, synthesis and antitumour activity of novel 5(6)-amino-benzimidazolequinones containing a fused morpholine. *Eur. J. Med. Chem.*, 2022, 238, Article 114420. DOI: 10.1016/j.ejmech.2022.114420.



12. Aleksandrova Y., Savina L., Shagina I., Lyubina A., Zubishina A., Makarova S., Bagylly A., Khokhlov A., Begunov R., Neganova M. New Dihalogenated Derivatives of Condensed Benzimidazole Diones Promotes Cancer Cell Death Through Regulating STAT3/HK2 Axis/Pathway. *Molecules*, 2025, 30(21), 4150. DOI: 10.3390/molecules30214150
13. Бегунов Р.С., Александрова Ю.Р., Шагина И.А., Кучеренко М.В., Пелевин П.С., Хохлов А.Л., Неганова М.Е. Цитотоксичность нового конденсированного производного бензимидазолдиона в отношении линий клеток опухолевого и нормального происхождения. *Acta Biomedica Scientifica*, 2025, 10(6), 12-19. DOI: 10.29413/ABS.2025-10.6.2
14. Sondhi S.M., Rajvanshi S., Johar M., Bharti N., Azam A., Singh A.K. Anti-inflammatory, analgesic and antiameobic activity evaluation of pyrimido[1,6-a]benzimidazole derivatives synthesized by the reaction of ketoisothiocyanates with mono and diamines. *Eur. J. Med. Chem.*, 2002, 37(10), 835-843. DOI: 10.1016/s0223-5234(02)01403-4.
15. Sondhi S. M., Rani R., Singh J., Roy P., Agrawal S. K., Saxena A. K. Solvent free synthesis, anti-inflammatory and anticancer activity evaluation of tricyclic and tetracyclic benzimidazole derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, 20(7), 2306-2310. DOI: 10.1016/j.bmcl.2010.01.147.
16. Бегунов Р.С., Савина Л.И., Астафьева Д.А. Внутримолекулярное аминирование орто-нитро-трет-анилинов как один из путей синтеза конденсированных производных бензимидазола с узловым атомом азота. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2025, 6(1), 22-33. DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-22-33
17. Кучеренко М.В., Савина Л.И., Бегунов Р.С., Зубишина А.А., Грачева Е.Л. Региоселективность реакции  $S_EAr$  8-хлор-3,4-дигдро-1H-[1,4]оксазино[4,3-a]бензимидазола. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2025, 6(4), 60-71. DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-4-60-71
18. Balani S.K., Miwa G.T., Gan L.S., Wu J.T., Lee F.W. Strategy of utilizing in vitro and in vivo ADME tools for lead optimization and drug candidate selection. *Curr Top Med Chem.* 2005, 5(11), 1033-1038. DOI:10.2174/156802605774297038
19. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Sci. Rep.*, 2017, 7, Article 42717. DOI: 10.1038/srep42717
20. Manikandan P., Nagini S. Cytochrome P450 Structure, Function and Clinical Significance: A Review. *Curr Drug Targets.* 2018, 19(1), 38-54. DOI:10.2174/1389450118666170125144557
21. Banerjee P., Kemmler E., Dunkel M., Preissner R. ProTox 3.0: a webserver for the prediction of toxicity of chemicals. *Nucleic Acids Res.*, 2024, 52(W1), W513-W520. DOI: 10.1093/nar/gkae303

Поступила в редакцию 28.01.2026

Одобрена после рецензирования 26.02.2026

Принята к опубликованию 05.03.2026



Review article

UDC 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-93-113

## THE PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF BINDING AND ELECTRODE PITCHES

**R. Yu. Kovalev**

**Rodion Yuryevich Kovalev**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Scientific Researcher  
The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
650991, Kemerovo, Russia, Sovetsky prospect, 18, Kovalevuhm@yandex.ru

---

**Keywords:**

coal tar pitch, electrode pitch, binder pitch, IR spectroscopy, EPR spectroscopy, NMR spectroscopy, thermal treatment of pitches, mesophase, thermal oxidation.

**Abstract.** The paper reviews research on the molecular structure of binder and electrode pitches by physicochemical analytical methods. The research demonstrates the effect of modifications on changes in the molecular structure of binder pitches determined by IR spectroscopy. Additionally, it presents the results of studies on the determination of the polyaromatic composition of the pitches. The author performed a comparative analysis of the results of studies on the determination of the structural and group composition of coal and petroleum pitches. Physicochemical methods for determining the mesophase structure of pitches are described.

---

**For citation:**

Kovalev R. Yu. *The physico-chemical analysis of the molecular structure of binding and electrode pitches* // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 1. P. 93-113. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Introduction

The paper describes physicochemical analytical methods for determining the molecular structure of binding pitches. Electrode pitch grades B1 and B are used as binding agents in the production of anode paste [1]. The studies [2-4] demonstrate the possibility of producing electrode pitch directly from coal by thermally dissolving G and GZh grades of coal in the anthracene fraction (coal-to-solvent ratio = 1:2).

The papers [5-7] experimentally demonstrate the feasibility of using pitches with increased  $T_p$  and high-melting-point pitches as binders in the production of carbon materials. For example, in [5] it is shown that a mixture of high-temperature pitch and petroleum coke (in a pitch/coke ratio of 25/75) had a plasticity of over 1000 kg·m and a viscosity of 600 kg·m. It is higher for the electrode pitch in a pitch-coke mixture (25/75) as its plasticity is 140 kg·m and the viscosity is 40 kg·m.

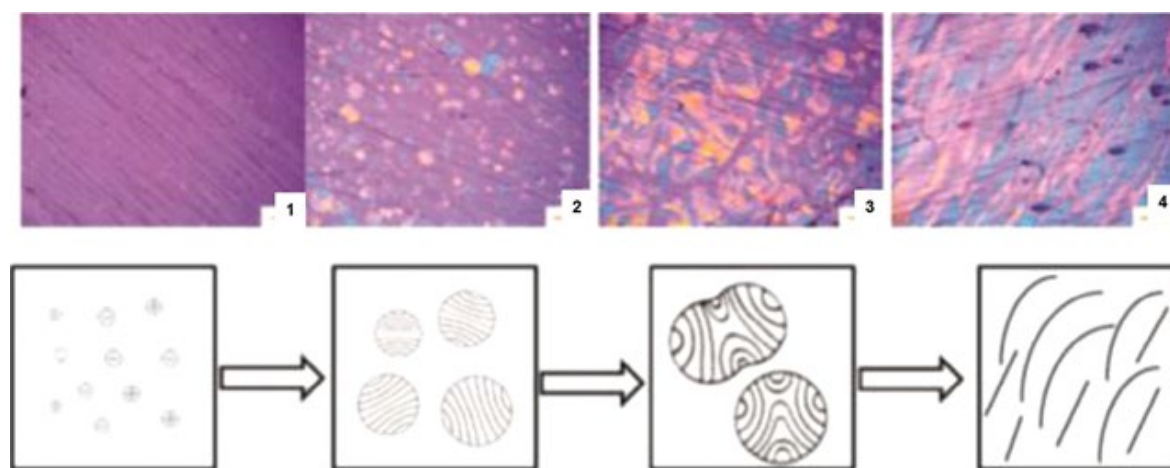
The paper [8] demonstrates the possibility of using a binder pitch with a  $T_p$  of 103 °C and modifications based on it. The pitch containing the  $\alpha_2$  fraction. It is soluble in quinoline but



insoluble in toluene - yielded a high coke yield. Furthermore, the carbon block obtained by carbonising this pitch had a high compressive strength [8]. The carbon materials were prepared from pitch with softening points  $T_p = 209$  °C and 124 °C by mixing them with pitch distillates at 400 °C, followed by carbonisation at  $T = 900$  °C and graphitisation at  $T = 2700$  °C [9].

Infrared (IR) spectroscopy is used to determine the molecular structure of pitch; chromatography is used to determine the composition of polyaromatic pitch compounds (PAPCs); electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is used to investigate the electronic structure; nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is used for structural and group analysis. The relevance of this study concerns determining the effect of heat treatment or modification of binder pitches on the molecular structure. It also involves determining the effect of modifications to binder pitches on their carcinogenic activity.

Of particular interest is the study of the mesophase structure of pitch. According to Brooks and Taylor [10, 11], a mesophase is observed during the thermal transformation of carbonisable pitch (Fig. 1).



**Fig. 1.** The formation and development of a bulk liquid-crystalline phase under suitable conditions [10–12]

A model for the formation of a mesophase (Fig. 1) in naphthalene pitch has been proposed: (1) – the generation of optically anisotropic spheres in an isotropic matrix, (2) – growth of anisotropic spheres in an isotropic matrix, (3) – coalescence of anisotropic spheres in an isotropic matrix, (4) – deformation and destruction of the anisotropic coalesced sphere with the formation of a three-dimensional liquid-crystalline structure [10–12]. The carbonaceous mesophase appears to be an intermediate product in the carbonisation process, formed through the polymerisation of the main compounds in coal pitch [13, 14].

To produce new carbon-based materials, it is necessary to determine their microstructure, including mesophase structure.

*The purpose of this study* is to summarise the results obtained using physicochemical methods to investigate the molecular structure and properties of binding pitches. Therefore, a review of physicochemical methods for determining the carcinogenic activity of binder pitches was made. As a result, a comparative analysis of the molecular structure of mesophase pitches was performed.



## Main body

**1. The method of IR spectroscopy.** IR spectroscopy was used to investigate the molecular structures of alternative pitches from coals [2], the binder pitch, and fractions isolated from it [8], modified pitches in [15, 16], and thermal oxidation products in [21]. The effect of modifications on the intensity of bands in the IR spectrum of pitches was examined [15, 16]. The study considers the effect of thermal oxidation, and the addition of an anthracene fraction on the molecular structure of pitches in [21].

Figure 2 shows the IR spectra of coal tar pitch, petroleum pitch, and pitch obtained by the thermal dissolution of coal.

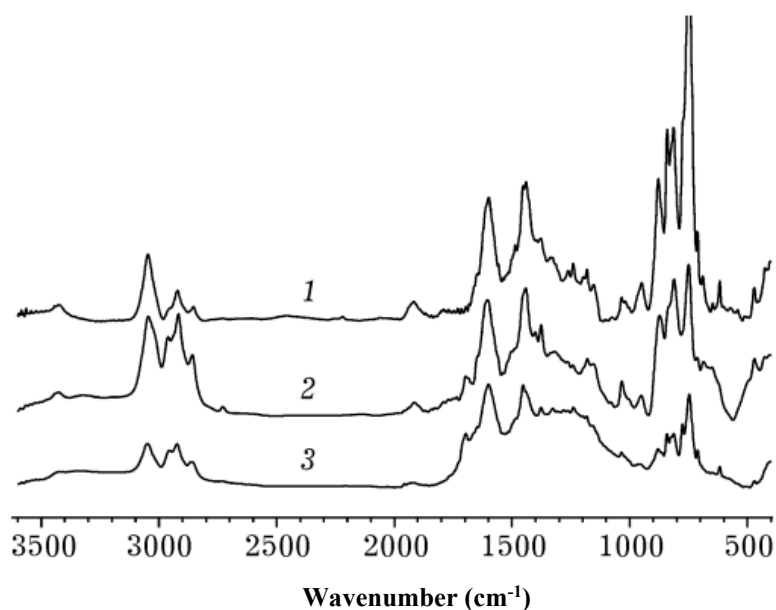


Fig. 2. IR spectra: 1 – coal tar pitch, 2 – petroleum tar pitch, 3 – pitch extracted from coal [2].

The lines at  $2854\text{--}2923\text{ cm}^{-1}$  and at  $1452\text{ cm}^{-1}$  and  $1376\text{ cm}^{-1}$  are associated with aliphatic C–H bonds [2]. Low intensity of C–H vibrations ( $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ) was observed in the aromatic structure of the pitch extracted from coal, compared with that of coal tar pitch [2]. The low intensity of these lines indicates a reduced content of PAHs. It is characteristic of the low carcinogenic activity of the pitch. It defines the potential for extracting pitch from coal as a method of producing a binder with low carcinogenic activity.

In [8], an analysis was conducted of the molecular structure of pitch with a  $T_p$  of  $103\text{ }^\circ\text{C}$  and the fractions isolated from it.

The pitch and the fractions isolated from it consisted mainly of aromatic rings and hydrogen atoms that were not substituted by aliphatic chains. In all pitch fractions, the majority of lines were observed in the range from  $1700$  to  $700\text{ cm}^{-1}$  [8]. For the  $\alpha_2$  fraction, the intensity of the  $1600\text{ cm}^{-1}$  line was higher than for the other pitch fractions [8]. High line intensities at  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  are characteristic of the hexane-soluble  $\gamma$ -pitch fraction.

In [15, 16], modifications were made to the raw material to reduce the carcinogenic activity of the pitches. IR spectroscopy was used to investigate changes in the molecular structure of the modified pitches. Figure 4 shows the IR spectra of medium-temperature pitch and its modifications with iodine following heating for 12, 24, and 72 hours [10].

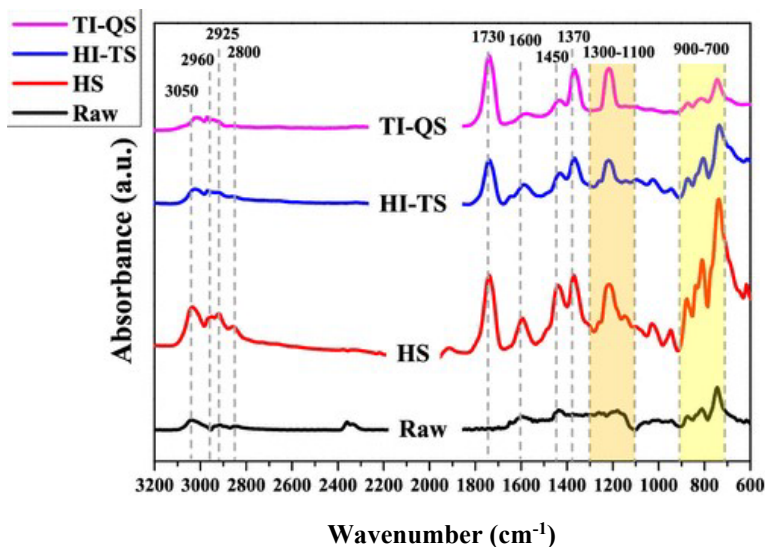


Fig. 3. IR spectra of binder pitch; hexane-soluble fraction ( $\gamma$ ); fraction insoluble in hexane but soluble in toluene ( $\beta$ ); fraction insoluble in toluene but soluble in quinoline ( $\alpha_2$ ) [8].

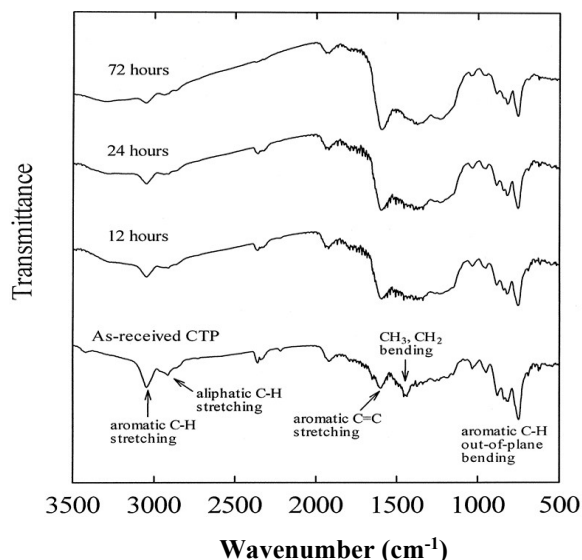
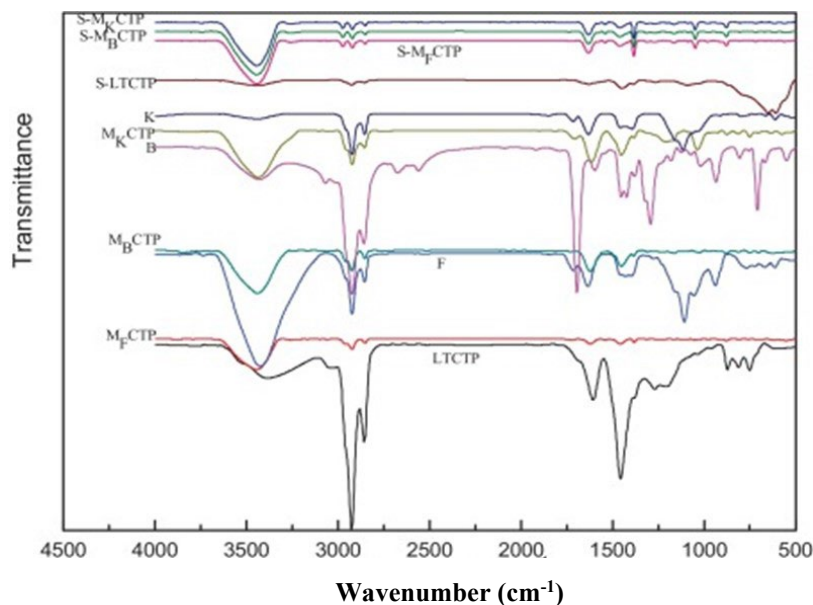


Fig. 4. IR spectra of medium-temperature pitch and its iodine-modified derivatives, which were heat-treated for 12, 24 and 72 hours at 373 °C [15].

Figure 4 shows that the IR spectrum of pitch consists mainly of lines associated with the vibrations of aromatic molecules; a small peak at 2800  $\text{cm}^{-1}$  is associated with aliphatic C–H vibrations [15]. Modification of the pitch with iodine did not result in any significant changes to the qualitative composition of the pitch's molecular structure. A decrease in the intensity of the peak at 2800  $\text{cm}^{-1}$  and the disappearance of the band at 1470  $\text{cm}^{-1}$  associated with the bending of the aliphatic  $\text{CH}_3$ , and  $\text{CH}_2$  fragments were observed [15]. Apparently, these phenomena are not related to the modifying additives. However, they are associated with an increase in the holding time during heat treatment. There was a decrease in the intensity of the lines at 700–900  $\text{cm}^{-1}$ . It may indicate a reduction in the intensity of C–H vibrations in the aromatic structure. It is prospective for the application of this modification to reduce the PAH content in the pitch.

For pitches modified with aldehyde, benzaldehyde and furfural, the following IR spectra were observed (Fig. 5).



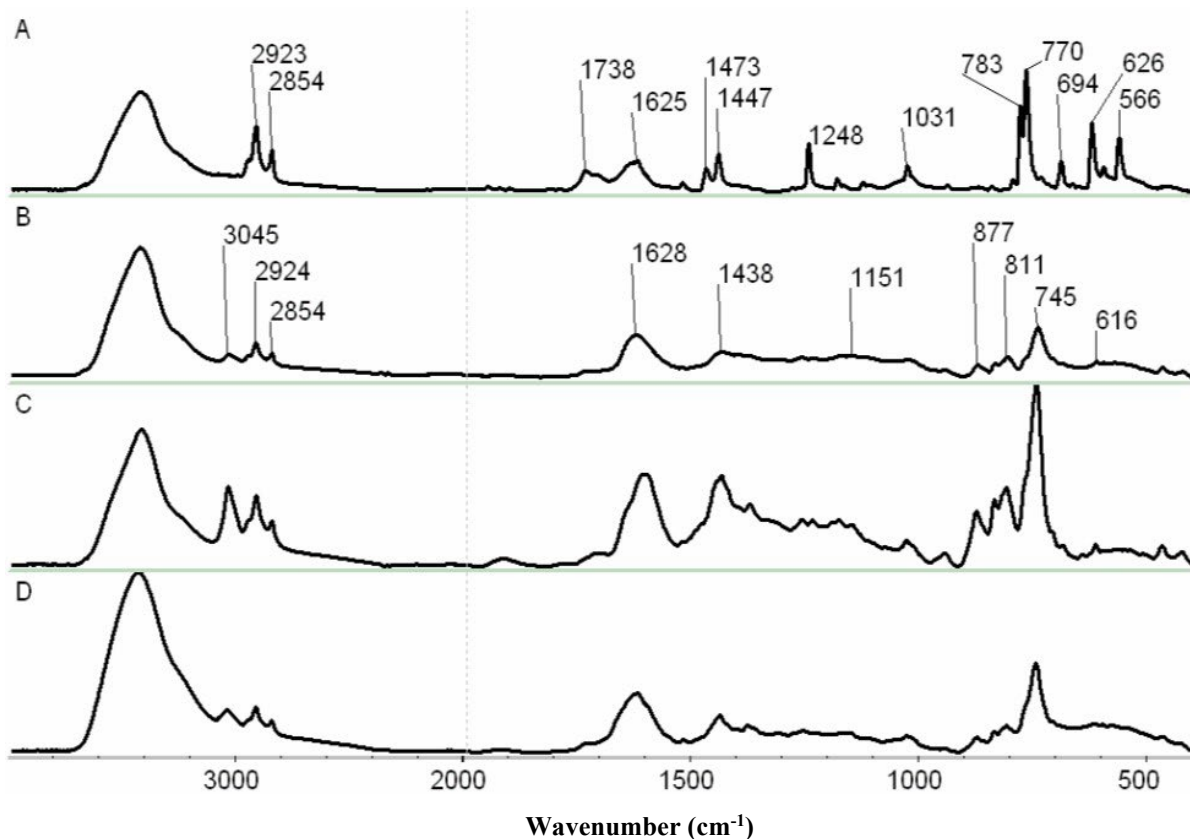
**Fig. 5.** IR spectra of low-temperature curing pitch (LTCP), its modifications ( $M_B$ CTP (benzaldehyde-modified),  $M_F$ CTP (furfural-modified),  $M_K$ CTP (aldehyde modification)), the modifying additives furfural-F, benzaldehyde-B, aldehyde-K and semi-cokes based on them (S-LTCTP, S- $M_B$ CTP, S- $M_K$ CTP, S- $M_F$ CTP) [16].

In the IR spectrum of low-temperature coal tar pitch, CH lines ( $2790\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) and lines at  $1633\text{ cm}^{-1}$  and  $1460\text{ cm}^{-1}$  are observed. They are attributed to the aromatic valence vibration of the C=C bond [17–20]. Upon modification of this pitch with furfural, benzaldehyde, and aldehyde, a decrease in the intensity of these bands is observed. However, the bands appear in the  $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  range, which are attributed to the OH valence vibration [17–20]. A band also appears at  $1028\text{ cm}^{-1}$  due to the stretching of C–O–C bonds [17–20]. Following modification, a bridged structure emerged, i.e. carboxyl and hydroxyl groups were attached to the aromatic groups via aliphatic bridges. There was also a decrease in the intensity of the lines at  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ , indicating a reduction in the PAH of the pitches after modification. A noticeable decrease in the intensities of these lines was also observed for the semi-cokes obtained from the modified pitches.

The study of the IR spectra of pitch with the addition of an anthracene fraction and the product of its thermal oxidation is also of great interest.

Figure 6 shows insignificant difference in the spectra in terms of composition. For the initial pitch, lines were detected at  $745\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , associated with the C–H bending vibration in the aromatic structure. The line at  $3045\text{ cm}^{-1}$  is associated with the C–H vibrational mode in the aromatic structure [21]. The line at  $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$  is associated with C=C in the aromatic structure of the pitch [21].

An increase in the intensity of the lines at  $745$ ,  $811$  and  $877\text{ cm}^{-1}$  is observed in the IR spectrum for the pitch following its thermal oxidation. Furthermore, following thermal oxidation, there was an increase in the intensity of the line at  $1630\text{ cm}^{-1}$ , associated with the C=C vibration, and in the intensities of the lines at  $3045$  and  $2924\text{ cm}^{-1}$ , associated with the aromatic structure. At the same time, an increase in the intensities of the line associated with the aliphatic structure of the pitch ( $1473\text{ cm}^{-1}$ ) was observed.

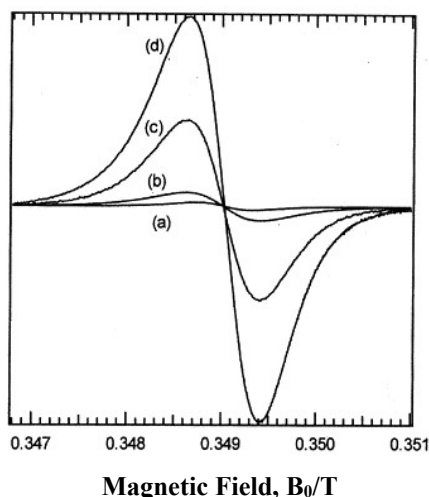


**Fig. 6.** IR spectra for the following materials: A – anthracene fraction, B – coal tar pitch, C – pitch exposed to air at  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 hours, D – pitch with 39.10% anthracene fraction added, thermally oxidised at  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  [21].

However, despite the high aromaticity of the anthracene fraction compared to the starting pitch, the product obtained had low aromaticity compared to the anthracene fraction [21]. This is presumably due to the part of the anthracene fraction reacts with the light fraction to form naphthenic or aliphatic compounds. It may also be related to the presence of a methyl group associated with the anthracene fraction [21]. For the initial pitch, lines were detected at  $745\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , associated with the C–H bending vibration in the aromatic structure. The peak at  $3045\text{ cm}^{-1}$  is associated with C–H vibration in the aromatic structure [21]. The peak at  $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$  is associated with C=C in the aromatic structure of the pitch [21].

**2. The method of EPR spectroscopy.** EPR spectroscopy is used to determine the number of paramagnetic centres and the electronic structure of the coal tar pitch binder. Of particular interest is the effect of thermal treatment of the pitches on the number of paramagnetic centres. In [22], the concentration of paramagnetic centres for the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -fractions was determined to be  $5 \cdot 10^{17}$  and  $10^{16}$ , respectively. The number of paramagnetic centres increases during thermal oxidation ( $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) compared to vacuum distillation of the pitch at high temperatures; a sharp increase in paramagnetic centres was observed in the  $\alpha$ -fraction from 5 to  $8 \times 10^{17}$  and in the  $\beta$ -fraction from 1 to  $2 \cdot 10^{17}$  [22].

In [15], EPR spectra were obtained as a function of the iodine modification of the initial pitch at a temperature of  $373\text{ }^{\circ}\text{C}$  and for different thermal holding times (Fig. 7).



**Fig. 7.** EPR spectra: (a) – a medium-temperature pitch at room temperature; a pitch modified with iodine ( $I_2$ ) over 12 hours (b), 24 hours (c) and 72 hours (d) at a temperature of 373 °C [15].

Medium-temperature coal tar pitch produced a weak signal with a width of 0.56 mT at room temperature [15]. As the exposure time of the pitch mixed with iodine  $I_2$  was risen, the width of the EPR spectrum increased to 0.8 mT [15]. The signal intensity rises with increasing holding time. Extending the holding time in the  $I_2$  medium increased the content of unpaired electrons in the pitch. As the heating time of the pitch with  $I_2$  additives increased, the number of paramagnetic centres raises. This may be due to halogens, and in this case  $I_2$ , are active electron donors [15].

In [23], a comparative analysis of the EPR spectra of pitch and pitch-based fibres is conducted. For the pitch, a spectrum with a narrower width than that of the PEC fibres was observed. It remained virtually unchanged, with minor variations occurring in the range from 6.0 to 6.15 GHz (0.6 mT) depending on the power supplied to the resonator.

EPR spectroscopy is also used to study electrode pitches containing a mesophase in their microstructure to investigate its growth during heat treatment. In [24], the concentration of free radicals in mesophase pitch was determined to be  $\sim 1.2 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$  using EPR spectroscopy. The molecules consist of relatively small aromatic regions linked by aliphatic and aryl bridges [24]. According to [15, 22, 24, 25], for a medium-temperature pitch, upon its further heat treatment in the temperature range 400–450 °C, with the appearance of mesophases and their subsequent growth, the content of paramagnetic centres remains unchanged compared to the initial medium-temperature pitch. In [26], the authors suggested that the appearance of a mesophase is accompanied by a sharp increase in paramagnetic centres. In the temperature range 420–460 °C, there was a sharp decrease in the spin-lattice relaxation time [26]. From the data obtained, the authors in [22] concluded that the emergence of the mesophase in the pitch is caused by the aggregation of molecular fragments into polycyclic aromatic compounds (a decrease in the number of paramagnetic centers). This process was accompanied by dehydrogenation (an increase in the number of paramagnetic centres). These two processes counterbalanced each other. Therefore, the number of paramagnetic centres remained unchanged [26]. For an electrode pitch containing a mesophase, EPR spectrum measurements were conducted in [27]. EPR measurements yield slightly asymmetric signals with a width of  $5\text{--}10 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ ; the shape of the lines approximately corresponds to the Lorentzian form [27].



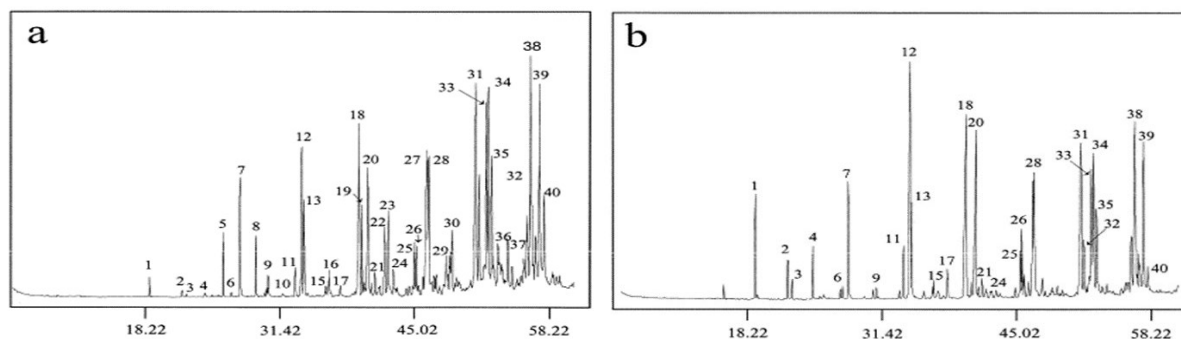
**3. The method of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.** According to [2], NMR spectra based on chemical shifts in coal tar pitch and in the thermal dissolution product revealed the presence of aliphatic groups: 6–7% in the thermal dissolution products; 5–10% in coal tar pitch. Aromatic carbon exceeds 90% according to  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy [2].

In [28], a study was conducted using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy on petroleum pitch, pitch from heavy pyrolysis resin, and commercial coal tar pitch. For petroleum pitch, the proportion of aliphatic hydrogen (0–5 ppm) is 76.9%, and the proportion of aromatic hydrogen (6–9.5 ppm) is 23.1%. For industrial coal tar pitch, the proportion of aliphatic hydrogen (0–5 ppm) is 14.8%, and the proportion of aromatic hydrogen (6–9.5 ppm) is 85.2% [28]. This finding may indicate a low content of PAHs in petroleum pitch.

**4. Chromatographic methods of analysis.** A chromatographic method is used to determine the quantitative and qualitative content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pitch. In [29, 30], the PAH composition of pitch was analysed using gas chromatography. In [29], chromatograms were determined for pitch obtained by low-temperature thermal oxidation ( $T = 275\text{ }^\circ\text{C}$ ) of coal tar over a period of 20 hours (air flow rate 60 L/kg $\cdot$ h).

In the studies under consideration, the following sample heating regimes were selected for the extraction of PAHs: 1. heating was conducted to a temperature of 250  $^\circ\text{C}$  with a holding time of 30 min [29]; 2. heating took place from 50 to 260  $^\circ\text{C}$  with a holding time of 10 min, heating rate 4  $^\circ\text{C}/\text{min}$  [30].

Figure 8 shows the chromatograms of the resin and the pitch obtained from it.



**Fig. 8.** Chromatograms of the toluene-soluble fraction of the starting resin (1) and the resulting pitch (2) [29].

Figure 8 shows the pitch contained higher levels of naphthalene (1), phenanthrene (12), 1,2-methylnaphthalene (2, 3), biphenyl (4) and 1-phenylnaphthalene (17) compared with the resin [29]. The following compounds were completely absent in the pitch: benzo[a]fluorene, acenaphthylene, dihydroanthracene, benzo[a]anthracene, benzoacenaphthene and perylene. Indeed, they present in coal tar [29]. Compared with the resin, the content of benzo[a]pyrene (by approximately 30%), dibenzofuran, methylfluorenes, benzofluoranthene, indene[1,2,3-*cd*]pyrene and benzo[1,2,3]perylene decreased [29].

Figure 9 shows the chromatograms of the initial pitch and the pitch after low-temperature thermal oxidation for 25 hours.

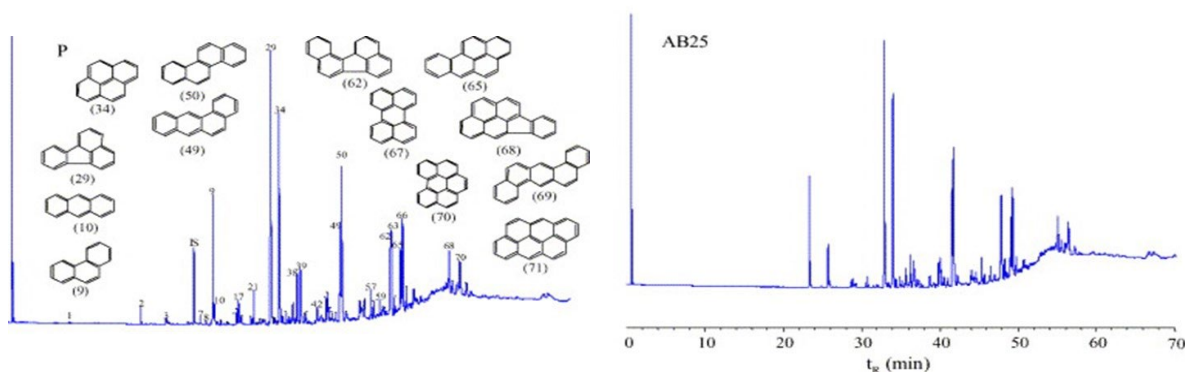


Fig. 9. Chromatograms of the initial pitch (P) and pitch (AB25) following thermal oxidation at 275 °C for 25 hours [30].

Figure 9 shows a decrease in benzo[e]pyrene from 5.9 to 1.47 and a decrease in benzo[a]pyrene from 9.68 to 1.62 [30]. Quinoline, acenaphthene, fluorene, methylenacenaphthene, and tetrahydroanthracene disappeared [30]. There was a decrease in phenanthrene from 9.9 to 4, fluoranthene from 23 to 1.8, and pyrene from 22.0 to 2.0. However, there was an increase in carbazole from 2.66 to 4.0 and methylphenanthrene from 0.8 to 3.0 [30].

The benz[a]pyrene content following low-temperature thermal oxidation of the pitch decreased by 90% compared to the initial pitch. Indeed, the benz[a]pyrene content in the pitch obtained from the thermally oxidised resin decreased by approximately 30%. Therefore, the method of low-temperature thermal oxidation of pitch is effective in reducing its benzo[a]pyrene content.

### 5. Gravimetric analysis of pitches.

One of the earlier studies [31] demonstrated that both the temperature of the maximum volatilization rate of pitch thermolysis products ( $T_m$ ) and the temperature range over which the greatest quantity of volatile matter is released from coals ( $\Delta T$ ), can also be used to characterise the thermal stability of coal-based binder pitches.

Based on data [25, 32], it was established by thermogravimetric analysis (TGA) that the percentage of heat loss for medium-temperature pitch in the 200–500 °C range was 65%. In [33], TGA analysis of binder pitches revealed that the yield of pitch coke increased with an increase in the  $\alpha$ -fraction of the pitch.

In [9], there is TGA analysis of high-melting-point petroleum binder pitches. Figure 10 presents the thermogravimetric analysis data for binder pitch (BP) with  $T_p = 124$  °C, high-melting-point pitch (HMP) and distillate-modified pitches (MP-1, MP-2, MP-3) [8].

At stage 1 (thermal treatment under atmospheric conditions) (Fig. 10), both SP and VPP lost up to 5% by mass upon reaching a temperature of 200 °C; the modified pitches lost 7–16% by mass within the same temperature range [9]. At stage 2 (isothermal treatment under air atmosphere) (Fig. 10), both SP and the modified pitches underwent rapid mass loss [9]. At stage 3 (thermal treatment in an inert atmosphere), for the VPP pitch, mass loss began at 450 °C and continued upon reaching a temperature of 600 °C; a loss percentage is 35% [9]. For the SP pitch, the percentage loss was 65%; for the distillate-modified pitches; mass loss began at 200 °C [9].

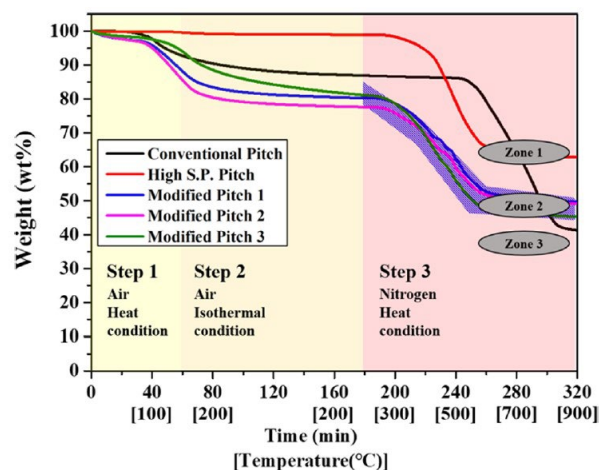


Fig. 10. The extent of the reduction in pitch mass as a function of temperature and time [9].

In [34], TGA was performed on a binder pitch with  $T_p = 115\text{ }^\circ\text{C}$ ; a high-melting-point pitch with  $T_p = 235\text{ }^\circ\text{C}$ ; petroleum binder pitches with  $T_p = 118$  and  $235\text{ }^\circ\text{C}$ . Figure 11 shows the thermogravimetric curves of the binder pitches.

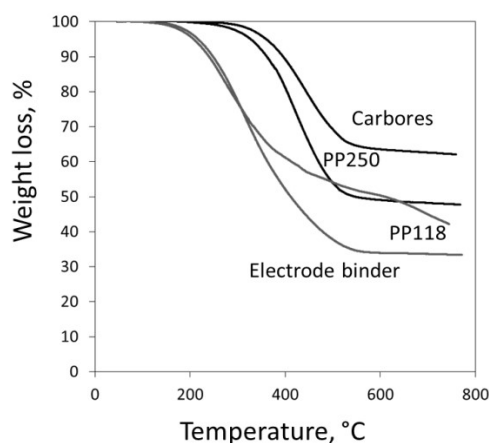


Fig. 11. The dependence of the reduction in binder pitch mass on temperature changes [34]: electrode binder (coal pitch binder with  $T_p = 115\text{ }^\circ\text{C}$ ); carbores (high-melting-point coal pitch binder with  $T_p = 235\text{ }^\circ\text{C}$ ); petroleum pitch binders PP250 and PP118.

Figure 11 shows that the highest percentage of mass loss ( $\sim 70\%$ ) was observed for the coal tar pitch binder with  $T_p = 115\text{ }^\circ\text{C}$ . The percentage of mass loss for the petroleum pitch binder with  $T_p = 118\text{ }^\circ\text{C}$  was  $\sim 60\%$ . For the petroleum pitch binder with  $T_p = 250\text{ }^\circ\text{C}$ , the percentage of loss was  $\sim 55\%$ ; the lowest percentage of loss ( $\sim 40\%$ ) was observed for the high-melting-point coal pitch binder. These results may be attributed to differences in the  $\alpha$ -fraction content of these pitches, as demonstrated in [33].

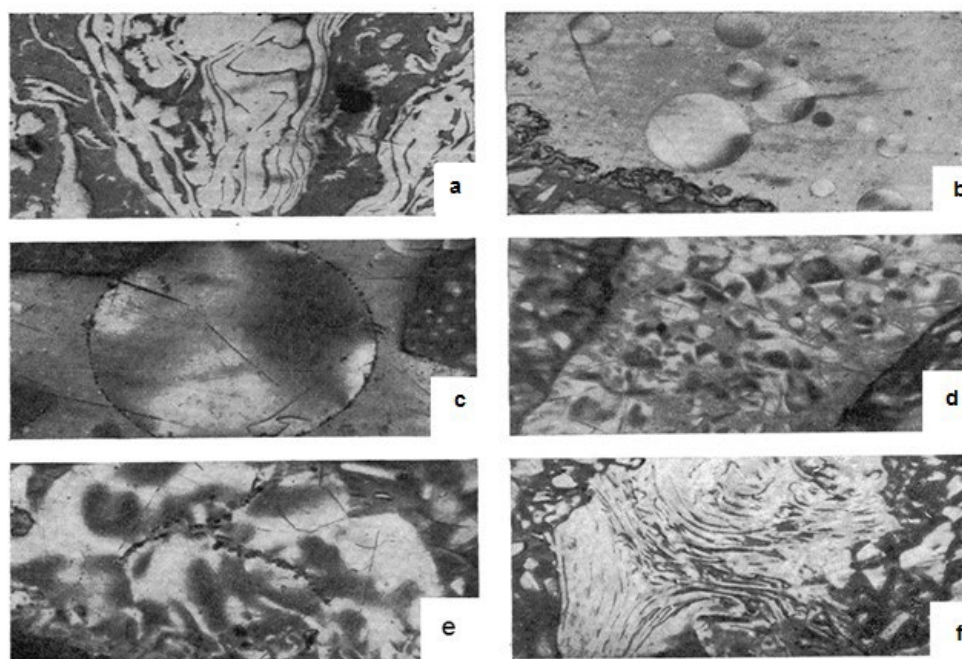
In [35], TGA analysis showed that the addition of an anthracene fraction to pitch, followed by heat treatment at  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , increases the percentage of mass loss at temperatures of  $250\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ .

In [36], TGA analysis showed that the percentage of thermal loss at  $350\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$  was  $\sim 40\%$  for medium-temperature pitch and  $\sim 20\%$  for high-temperature pitch. The  $\alpha$  and  $\alpha_1$  fractions of the pitch are thermally stable; the highest percentage of loss was characteristic of the  $\gamma$  fraction [36]. In [37], TGA analysis showed that as the heat treatment temperature of synthetic pitch



from the anthracene fraction increased from 400 to 480 °C (duration 5 h); the rate of thermal loss at  $T \sim 200\text{--}450$  °C decreased from 95% to 2%.

**6. Microscopic methods for analysing pitches.** The mesophase (liquid-crystalline, anisotropic) microstructure of coal-based pitches is of particular interest for research. In [38], an analysis of the microstructure of electrode and medium-temperature pitches using microscopic methods revealed no mesophase spheres in the microstructure. The appearance of mesophase spheres was observed during the heat treatment of pitches under pressure [39]. During the study of the microstructure of high-temperature pitches, a mesophase structure in the form of spheres was observed. The maximum number of mesophase structures had an area of  $5 \mu\text{m}^2$ ; the maximum size of the mesophase had an area of  $10 \mu\text{m}^2$  [39]. The presence of a mesophase microstructure was observed for products of the thermal dissolution of Grade G coal in [40]. Mesophase spheres and their growth were observed during the heat treatment of synthetic mesophase pitch at  $T > 400$  °C; the growth of mesophase spheres was observed as the duration of the pitch's heat treatment at 440 °C was increased from 1 to 6 hours [37]. Fig. 12 shows micrographs of the pitch structure during the initiation of the mesophase.



**Fig. 12.** Formation of the mesophase structure of the pitch [41]: **a** – initial pitch; **b, c** – formation of mesophase spheres ( $d_{\text{max}} = 40 \mu\text{m}$ ) and their growth to  $\sim 150 \mu\text{m}$  (at  $T = 390\text{--}420$  °C); **d, e** – coalescence of mesophase spheres ( $420\text{--}425$  °C); **f** – mesophase structure.

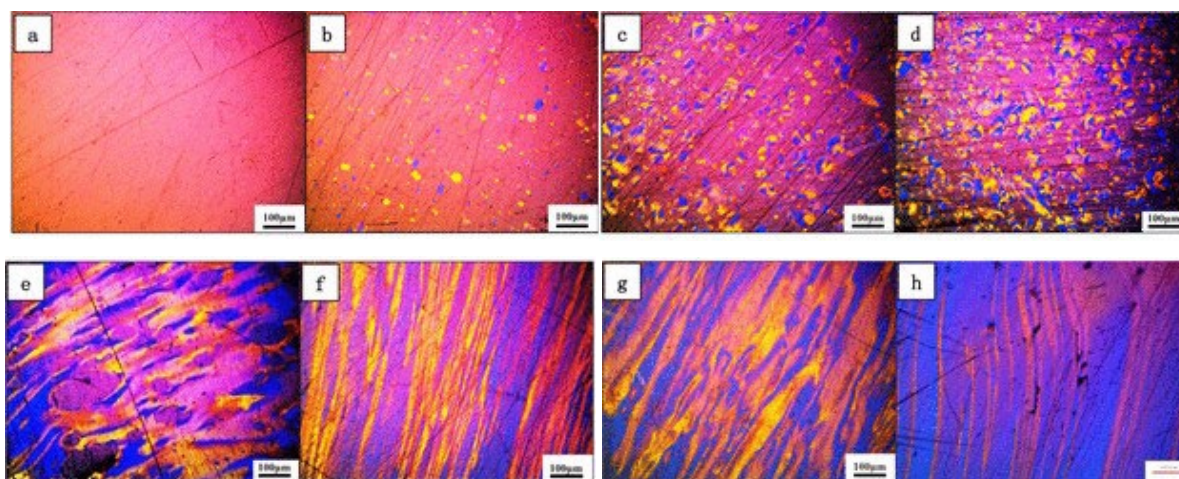
Figure 12(a) shows the microstructure of an isotropic pitch. Upon heating from 390 to 420 °C, mesophase spheres appear. As the temperature rises, the spheres coalesce and appear to form a three-dimensional mesophase structure (Figure 12(e)).

Fig. 13 shows micrographs of the structure of synthetic naphthalene pitch and the products of its heat treatment at  $T > 400$  °C, as reported in [42].

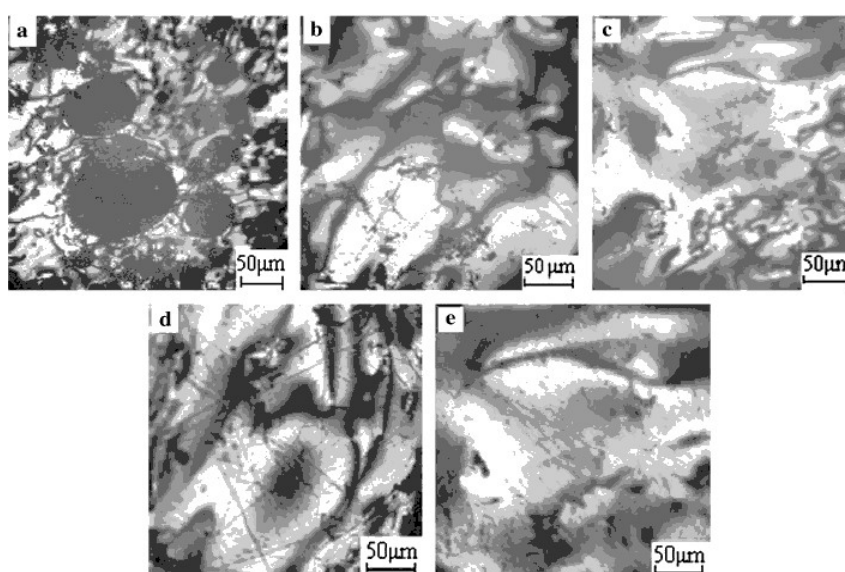
According to Fig. 13, the initial pitch had an isotropic microstructure (without mesophase content); the pitch obtained by thermal oxidation of the isotropic pitch contained mesophase spheres (5%) in its microstructure. Mesophase pitches were obtained at 420 °C



(for Figure 12c – 30 vol.%) and 430 °C for 4–8 hours (Figures 12d–g from 50 to 100 vol.%). The authors in [42] obtained a continuous isotropic pitch matrix reinforced with pitch mesophases, as shown in Fig. 12b and Fig. 12c. When the pitch mesophase content increases to ~50 vol.% (Fig. 12d), large mesophase spheres and a partially fused texture are present; the isotropic pitch remains a continuous phase [42]. With a further increase in the mesophase content to ~75 vol.%, some isotropic spherical or ellipsoidal mesophases clearly coalesce into an optically anisotropic continuous phase, as shown in Figure 12e [42]. A pitch with a high mesophase content of ~98 vol.% exhibits a strongly oriented fine flow texture, as shown in Figure 12f [42]. A mesophase content of 100 vol.% was also observed, as shown in Figures 12g and h [42]. In [43], mesophase pitches with the structure shown in Fig. 14 were obtained from the  $\gamma+\beta$  fraction isolated from the puck by adding polystyrene and heating to 430 °C at atmospheric pressure.



**Fig. 13.** Microstructure of the initial pitch (a), pitch with low mesophase content (5 vol. %) (b) – pitch obtained by thermal oxidation of the initial pitch, and microstructures of pitches obtained by heat treatment of the initial pitch, demonstrating typical mesophase contents (c – 30; d – 50; e – 75; f – 98 and g, h – 100 vol. %) [42].



**Fig. 14.** Microphotographs of pitches prepared from the  $\gamma+\beta$  fraction and polystyrene: without polystyrene (1); with 5% polystyrene by weight (2); with 10% by weight of polystyrene added (3); with 15% by weight of polystyrene added (4); with 20% by weight of polystyrene added (5) [43].

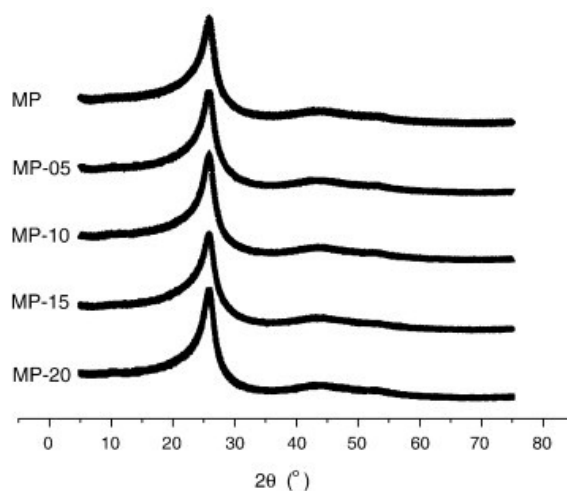


The mesophase content with a coarse-mosaic morphology in the mesophase pitch without additives is approximately 74%; in this case, the mesophase was incomplete. Pitch with a mesophase content of 100% was observed in samples containing 5–20% polystyrene. This shows that mesophase coalescence improves significantly with the addition of polystyrene. Polystyrene additives are highly effective, as the formation of a voluminous mesophase occurs at 5% by weight.

### 7. X-ray diffraction analysis of pitches.

X-ray diffraction was used to determine the lattice parameters of the mesophase pitch. According to [25], the ability of the medium-temperature pitch to reflect X-rays at the (002) and (100) maxima suggests the presence of aromatic rings in the pitch structure, grouped into so-called clusters. The (002) peak corresponds to the graphite-like phase [25]. In [44], a (002) peak and two-dimensional (10) reflections were observed for a low-temperature pitch. In [45], high-melting-point pitches containing a mesophase were investigated. The X-ray diffraction pattern of the pitch contained (002), (10) and (004) peaks; a line at a scattering angle of  $7.5^\circ$ , associated with the hydrocarbon phase, was also observed [45].

Figure 14 shows X-ray diffraction patterns for mesophase pitch and mesophase pitches obtained by modification with polystyrene [43].



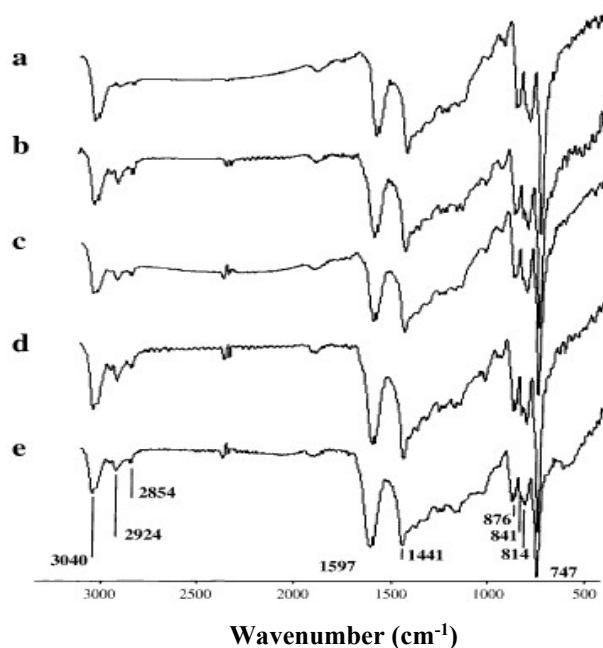
**Fig. 15.** X-ray diffraction patterns of mesophase pitches obtained from the  $\beta+\gamma$  fraction of coal tar pitch and polystyrene by heating to  $430^\circ\text{C}$  [43].

Figure 15 shows that as the mesophase increased, the interplanar spacing  $d_{002}$  decreased from 3.45 to 3.43 Å. At the same time, the packing size  $L_c$  increased. This may be due to the fact that, as a result of reactions during heat treatment ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) of the modified pitch, the number of alkyl groups attached to the aromatic rings increased from 23 to 36 [43]. An increase in the intensity of the (002) peak was also observed; the (10) and (100) peaks had low intensity [43].

### 8. Spectral methods for determining the mesophase structure of pitches.

#### 8.1. The method of IR spectroscopy.

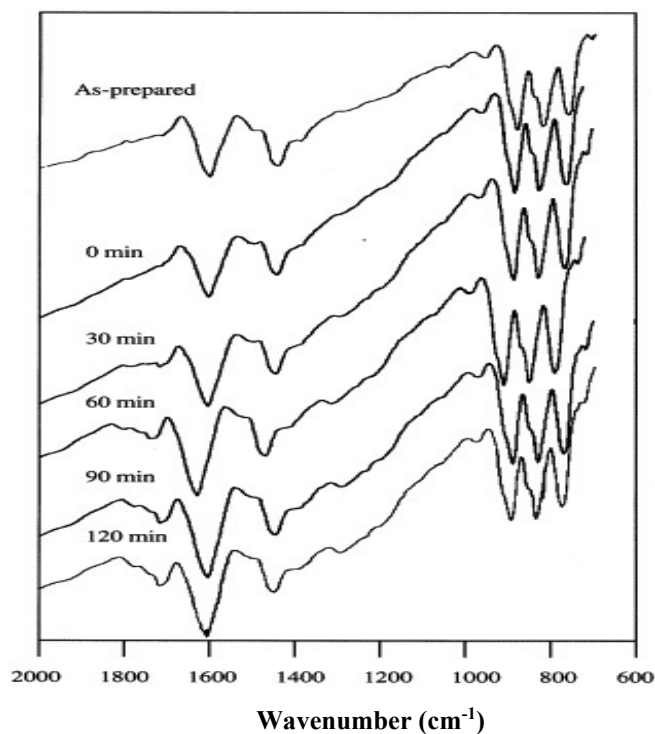
Mesophase pitches were investigated using IR spectroscopy in [43, 46].



**Fig. 16.** IR spectra of mesophase pitches based on the  $\gamma+\beta$  fraction and polystyrene: 1 – mesophase pitch obtained without additives; 2 – mesophase pitch obtained with a 5% additive; 3 – mesophase pitch obtained with a 10% additive; 4 – mesophase pitch obtained with a 15% additive; 5 – mesophase pitch obtained with a 20% additive by mass [43].

An increase in the mesophase content in the pitch leads to rise in the intensity of the line at  $1600\text{ cm}^{-1}$ ; an increase in the intensity of the lines associated with aliphatic groups ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850$  and  $1380\text{ cm}^{-1}$ ).

Figure 17 shows the IR spectra of the mesophase granules.



**Fig. 17.** IR-Fourier spectra of the freshly prepared starting material and the stabilised product in the form of mesophase carbon granules (without carbon black) at  $270\text{ °C}$  at various time points [46].



The starting material had lines at 1600, 1440, and 900–700  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 17). The first two lines are attributed to aromatic C=C and methylene hydrogen in-plane bending. The line at 900–700  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to out-of-plane aromatic C–H bending [46, 48]. The intense methylene-hydrogen bending line at 1440  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 17) is due to a significant number of naphthenic rings. Stabilisation at 270 °C without holding time evidently did not alter the intensity of these lines. Stabilisation for 30 minutes yielded new lines in the 1730–1650 and 1250  $\text{cm}^{-1}$  regions (Fig. 17). They are attributed to C=O, in particular to ketone, aldehyde, carboxylic acid functional groups, and C–O and O–H lines [47]. Lines at approximately 1735 and 1770  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 17), attributed to ester and anhydride functional groups [46,47], appeared after a 60-minute stabilisation period, accompanied by a further increase in intensity at 1710 and 1600  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 17). This indicates the formation of an ester and anhydride molecular system with deeper oxygenation and oxidative polycondensation [46–48]. Longer stabilisation periods of 90 and 120 minutes steadily increased the intensity of these lines, particularly at 1730–1650  $\text{cm}^{-1}$ . It suggests the formation of ketone, aldehyde and carboxylic acid functional groups is predominant [46].

### 8.2 The $^1\text{H}$ NMR spectroscopy method.

In [43], an analysis was conducted of  $^1\text{H}$  NMR spectra for mesophase pitches obtained by modification with polystyrene. Table 1 shows the NMR spectral data as a function of the component content in the starting material and the growth of the mesophase.

**Table 1.** Analysis of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy data for mesophase coals obtained from the  $\gamma+\beta$  fraction with polystyrene additives; MP-0 is pitch without polystyrene additives; MP-5, MP-10, MP-15, MP-20 – mesophase pitches obtained by adding 5, 10, 15 and 20% polystyrene to the initial raw material [43].

Name	$\text{H}_{\text{AR}}$ , %	$\text{H}_{\alpha}$ , %	$\text{H}_{\beta}$ , %	$\text{H}_{\gamma}$ , %
MP-0	88.0	4.4	6.4	0.9
MP-5	84.0	4.5	10.6	0.9
MP-10	81.4	8.7	9.7	0.8
MP-15	78.9	14.2	6.0	0.4
MP-20	66.7	16.0	16.8	0.5

Using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, the molecular compositions were determined based on chemical shifts: 6.5–9.5 ppm – aromatic hydrogen ( $\text{H}_{\text{AR}}$ ); 2.1–4.5 ppm – aliphatic hydrogen at the  $\alpha$  position ( $\text{H}_{\alpha}$ ); 1.1–2.1 ppm – aliphatic hydrogen at the  $\beta$  position ( $\text{H}_{\beta}$ ), and 0.5–1.1 ppm – aliphatic hydrogen at the  $\gamma$  position ( $\text{H}_{\gamma}$ ) respectively [42]. The aromatic hydrogen content decreases as the proportion of polystyrene in the starting material increases and as the mesophase increases. However, this is accompanied by an increase in the  $\text{H}_{\alpha}$  and  $\text{H}_{\beta}$  contents. The majority of alkyl groups ranged from  $\alpha$ -methylene to aromatic rings [42]. This result is consistent with the IR spectroscopy findings (Fig. 16).

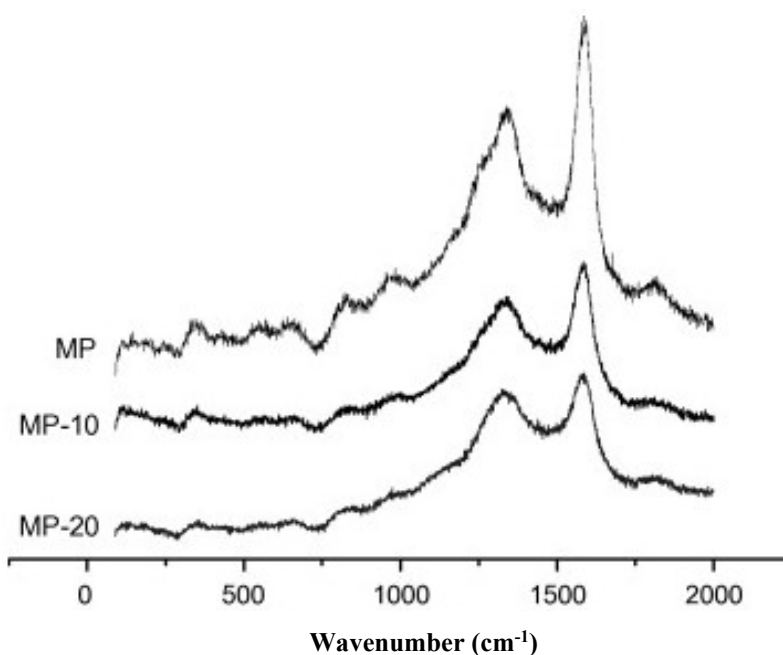
In [42],  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy revealed a decrease in the intensity of aromatic hydrogen as the mesophase content increased from 50% to 98%. At a mesophase content of 98%, there is a decrease in aromatic hydrogen and an increase in the content of aliphatic hydrogen in the  $\beta$ -position compared to the initial isotropic pitch. It may indicate an increase in naphthenic structures for the mesophase naphthalene pitch.



### 8.3 The method of combination scattering spectroscopy (CS spectroscopy).

An analysis of the molecular structure of mesophase synthetic peccs based on naphthalene was conducted by IR spectroscopy [49]. An intense line at  $1580\text{ cm}^{-1}$  (the G band for graphite) and a broad D band (defect) at  $1350\text{ cm}^{-1}$  were observed [49]. There were also observed lines at  $1609$ ,  $1248$ ,  $1288$  and  $1376\text{ cm}^{-1}$ . It can be explained by the specific structure of the mesophase pitch and the characteristics of the raw material from which it was obtained.

In [50], an analysis was performed of the FT-IR spectra of mesophase pitches (MP, MP-10 and MP-20) obtained by heat treatment at  $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  of a product based on pitch from ethylene resin with polystyrene additives. As the amount of additives increased, the percentage of mesophase content in the pitch increased. Figure 18 shows the IR spectra of mesophase pitches.



**Fig. 18.** CR spectra for the mesophase pitches MP (no additives), MP-10 (10% additives) and MP-20 (20% additives) [50].

Figure 18 shows the G band at around  $1600\text{ cm}^{-1}$  and a broad, complex band lying between  $1150$  and  $1500\text{ cm}^{-1}$ , the typical wavenumber ranges for the D band [50]. The relative intensities of the D and G bands are  $4.136$  for MP,  $6.417$  for MP-10 and  $7.272$  for MP-20; the width of the  $1600\text{ cm}^{-1}$  band (Fig. 18) for MP, MP-10 and MP-20 is approximately  $45$ ,  $75$  and  $85$  (Fig. 18) respectively. IR spectroscopy results show that there are more alkyl groups in the mesophase pitches of MP-10 and MP-20 than in MP [50].

### Discussion

According to IR spectroscopy, the molecular structure of petroleum pitches [2, 8, 15, 16, 21] consists mainly of aromatic compounds with a lower content of aliphatic compounds. The IR spectroscopy data are confirmed by NMR spectroscopy.

According to IR and NMR spectroscopy, petroleum pitch binders have a low PAH content [2, 28]. It correlates with [34], combining mass spectrometry with UV spectroscopy. As a result, petroleum pitches had a low PAH content compared to coal-based binder pitches.



In [16], pitches modified with formaldehyde, benzaldehyde, and furfural reduced proportion of aromatic compounds; the number of hydroxyl and carboxyl groups had increased. According to IR spectroscopy, the molecular structure of the modified pitch had a bridged structure and corresponded to that of a phenolic resin. The phenols and PAHs present in the pitch reacted via polymerisation with the aldehydes, ultimately forming phenolic resins [16]. This modification method can be used to produce a binder with a reduced benz[a]pyrene content.

For the low-temperature pitch (250 °C) of thermal oxidation, IR spectroscopy revealed an increase in the intensities of lines associated with the molecular structure of PAH [21]. A decrease in the intensity of these lines was observed upon modification of the anthracene fraction of the pitch followed by further low-temperature thermal oxidation [21].

To study the composition of PAHs, chromatographic methods of analysis are used. They are effective ones for reducing benz[a]pyrene at the low-temperature oxidation of medium-temperature pitch, where the benz[a]pyrene content can be reduced by 90% [30]. Presumably, at thermal oxidation temperatures up to 300 °C, the benz[a]pyrene molecules were destroyed or separated along with volatile substances and light components of the pitch or resin, thereby reducing its content in the final product.

Coal tar pitches modified with I<sub>2</sub> showed a tendency towards an increase in the amplitude of their EPR spectra (Fig. 7). It is due to I<sub>2</sub> is an electron donor, and as the heating time increased, electrons were transferred to the pitch molecules, yielding various radicals. Their number increased, as evidenced by the growth in the amplitude and width of the EPR spectrum (Fig. 7). As the number of unpaired electrons increased, the relaxation time decreased and the amplitude of the EPR spectrum increased (Fig. 7). Unmodified pitch had a low EPR spectral amplitude, and the spectral width was 0.6 mT [15].

The electrode pitches lack mesophase spheres in their microstructure. Mesophase spheres and their growth are observed during the heat treatment of pitch at  $T > 400$  °C. According to XRF, NMR, IR, and FTIR spectroscopy, the growth of the mesophase in the pitch was accompanied by an increase in the content of aromatic carbon and aliphatic hydrogen. For example, as the addition of polystyrene to the  $\gamma+\beta$  fraction of the pitch increased, a fully-fledged three-dimensional mesophase appeared (Fig. 14). This was accompanied by a change in the molecular structure. According to IR spectroscopy, there was an increase in the intensity of lines associated with aliphatic compounds. It correlates with the NMR analysis data. The increase in the number of aliphatic groups, compared to aromatic groups, may be attributed to the influence of modifying additives on the initial pitch product. As a result of pyrolysis, polystyrene molecules (alkyl and other radicals) were released and attached to the pitch product molecules during heat treatment. Most of the detached radicals may range in structure from  $\alpha$ -methylene groups to aromatic rings [43]. As the number of additives increased, the content of aliphatic hydrogen raises, as indicated by the NMR spectra. The presence of a greater number of alkyl groups and other radicals forms a closer interaction with the low-molecular-weight components of the mesophase pitch and improves its properties. A mosaic structure in pitches without additives [43] appeared upon heating coal pitch to  $T = 430$  °C. In the IR spectrum for pitch with a mosaic structure (Fig. 16), a line at  $2920\text{ cm}^{-1}$  is observed, which is attributed to the aliphatic C–H valence band; C=C lines are also present (peak at  $1600\text{ cm}^{-1}$ , Fig. 16), and lines



in the range from 700 to 800  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 16). They are associated with bending vibrations in the aromatic structure. There is also a line at around 1400  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 16). It is associated with bending vibrations of the aliphatic structure. It can be assumed that, when preparing the mesophase pitch without the use of additives, the initiation of the mesophase occurred in an isotropic system during heating of the pitch to 430 °C, without the formation of large spherulites or complete structural 'disorder'. Presumably, under these conditions, mesophase nuclei appear in the isotropic system. It apparently transforms into spherulites of insufficient size and located at a certain distance from one another. As the temperature rises above 400 °C, these spherulites coalesce with one another and form a mosaic structure. When additives are introduced followed by heat treatment, the number of mesogens increases, and the number and size of the spherulites rise. They coalesce, resulting in the formation of a fully developed three-dimensional mesophase structure. At the same time, the molecular structure of the pitch changes, and the number of aliphatic compounds attached to aromatic compounds increases. A similar result was observed during the modification of petroleum pitch with polystyrene followed by heat treatment in [50]. Furthermore, according to [41, 42], the growth of the mesophase was accompanied by an increase in the secondary  $\alpha_1$  fraction.

Due to its maximum  $\alpha_1$  fraction content and maximum  $T_p$ , mesophase pitch cannot be used as a binder, but can be used as a raw material for the production of needle coke [50].

## Conclusion

Information is presented on the molecular structure of various pitches derived from experimental data obtained previously in studies using IR, NMR, and EPR spectroscopy. Using EPR spectroscopy, it was established that thermal oxidation leads to an increase in the number of paramagnetic centres in the pitch; a particularly large increase in paramagnetic centres occurred in the  $\alpha$ -fraction. The chromatographic analysis is an effective method for determining PAH content. An analysis of the literature has identified the possibility of reducing the benz[a]pyrene content in pitch by low-temperature thermal oxidation. Methods for identifying the mesophase structure of pitch and for investigating the molecular structure of mesophase pitches are discussed.

## Funding

The study was performed within the framework of the state assignment of 'Federal Research Centre of Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences' project No. 124041100047-4.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest in financial or any other sphere.

## References

1. Utkin Y.A., Yanko E.A., Soloveichik E.Y., Strakhov V.M. Assessing coal pitch as a binder in anode production. *Coke Chem.*, 2012, 55(9), 342-346. DOI: 10.3103/S1068364X12090098.



2. **Kuznetsov P.N., Marakushina E.N., Buryukin F.A., Ismagilov Z.R.** Production of alternative pitches from coal. *Chemistry for Sustainable Development*, 2016, 24(3), 325–333. DOI: 10.15372/KhUR20160307 (in Russian).
3. **Kuznetsov P.N., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Pavlenko N.I., Kolesnikova S.M., Kamensky E.S., Perminov N.V.** Thermal dissolution of GZh coal in various paste-forming agents. *Solid Fuel Chemistry*, 2018, 5, 20–26. DOI: 10.1134/S0023117718050067 (in Russian).
4. **Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Kolesnikova S.M., Kamensky E.S., Pavlenko N.I.** Thermal dissolution of coals of various metamorphic grades in tetralin and the anthracene fraction of coking tar. *Solid Fuel Chemistry*, 2020, 2, 3–11. DOI: 10.31857/S0023117720020073 (in Russian).
5. **Sherryuble V.G., Seleznev A.N., Apalkova G.D.** Viscoplastic properties of masses based on pitches with different softening point. *Chemistry of Solid Fuel*, 2003, 5, 17–21 (in Russian).
6. **Yanko E.Ya.** Investigation of quality of anode mass prepared on high-temperature pitches. *Tsvetmet*, 1981, 12, 73–76 (in Russian).
7. **Itskov M.L., Svoboda R.V., Frolov V.I.** Impact of softening temperature of binding materials on operational characteristics of anode mass. *Tsvetmet*, 1983, 12, 33–35 (in Russian).
8. **Cho J.H., Kim M. I., Ji K., Im S.** Study of the Molecular-Weight Distribution of Binder Pitches for Carbon Blocks. *ACS Omega*, 2021, 6(15), 10180–10186. DOI: 10.1021/acsomega.1c00323.
9. **Cho J.H., Im S.** Fabrication of Binder Pitches Allowing for Low-Temperature Formation and High Coking Values and Examination of Mechanical Properties of Artificial Graphite Blocks Made of Binder Pitches. *ACS Omega*, 2022, 7(9), 7845–7852. DOI:10.1021/acsomega.1c06750.
10. **Brooks J., Taylor G.** The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. *Carbon*, 1965, 3(2), 185–193. DOI: 10.1016/0008-6223(65)90047-3.
11. **Taylor G.** Development of optical properties of coke during carbonization. *Fuel*, 1961, 40(6), 465–72.
12. **Yuan G. Cui Z.** Preparation, Characterization, and Applications of Carbonaceous Mesophase: A Review. *Liquid Crystals and Display Technology*, 2019, 1–20. DOI: 10.5772/intechopen.88860.
13. **Lewis I.** Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons, *Carbon*, 1980, 18(3), 191–196. DOI: 10.1016/0008-6223(80)90060-3.
14. **Lewis I.** Chemistry and development of mesophase in pitch. *J. Chim. Phys.*, 1984, 81, 751–758. DOI: 10.1051/jcp/1984810751.
15. **Miyajimaa N., Akatsua T., Ikomab T., Itob O., Randc B, Tanabea Y., Yasudaa E.** A role of charge-transfer complex with iodine in the modification of coal tar pitch. *Carbon*, 2000, 38(13), 1831–1838. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00022-1.
16. **Sun M., Wang L., Zhong J., Yao Q., Chen H., Jiao L., Hao Q., Ma X.** Chemical modification with aldehydes on the reduction of toxic PAHs derived from low temperature coal tar pitch. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2020, 148, 104822. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104822.
17. **Sun M., Ma X.X., Lv B., Dai X.M., Yao Y., Liu Y.Y., Zhao X.L.** Gradient separation of  $\geq 300^\circ\text{C}$  distillate form low-temperature coal tar based on formaldehyde reactions. *Fuel*, 2015, 160, 16–23. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.07.029.
18. **Sun M., Ma X.X., Yao Q.X., Wang R.C., Ma Y.X., Feng G., Shang J.X., Xu L., Yang Y.H.** GC-MS and TG-FTIR study of petroleum ether extract and residue from low temperature coal tar. *Energ. Fuel*, 2001, 25, 1140–1145. DOI: 10.1021/ef101610z.
19. **Sun M., Zhang D., Huang M.H., Chen J., Tang X., He C., Ma X.X.** Properties and carbonization behavior of asphalt modified with the THF-soluble fraction of a coal liquefaction residue. *Petrol. Sci. Technol*, 2017, 35, 674–680. DOI: 10.1080/10916466.2016.1271811.
20. **Cao G.P., Chen W.J., Liu X.B.** Synthesis and thermal properties of the thermosetting resin based on cyano functionalized benzoxazine. *Polym. Degrad. Stabil*, 2008, 93, 739–744. DOI: j.polymdegradstab.2007.10.002
21. **Svitilova J., Machovic V., Kolar F.** 9,10-bis(chlormethyl)anthracene-curing agent of coal tar pitch. *Acta Geodyn. Geomater*, 2006, 3(2), 57–62.
22. **Fialkov A.S.** Electronic paramagnetic resonance in coal tar pitch. *Chemistry of Solid Fuels*. 1967, 2, 108–110 (in Russian).
23. **Bliznyuk, A.A., Berveno, V.P.** Changes in the nanostructure and paramagnetic properties of pitch during fibre formation. *Polzunovsky Vestnik*, 2008, 3, 141–144 (in Russian).



24. **Delhaes P., Rouillon J.C., Fug G., Singer L.S.** Physical properties of a magnetically-oriented carbonaceous mesophase. *Carbon*, 1979, 17(6), 435-440. DOI: 10.1016/0008-6223(79)90030-7.
25. **Privalov V.E., Stepanenko M.A.** Coal pitch. Moscow: Metallurgiya, 1981. 208 p. (in Russian).
26. **Fialkov A.S., Tyan S., Samoilov V.S., Smirnov B.N.** Formation of the mesophase and EPR spectra during low-temperature carbonisation of graphitising substances. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*, 1971, 198(3), 649-650 (in Russian).
27. **Drake J. A. G., Jones D. W., Mason C. R.** Mesophase from Electrode-binder Coal-tar Pitch: An Appraisal of Structural Techniques. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1981, 31, 535-540. DOI: 10.1002/jctb.503310172.
28. **Gorovoy V. O., Kolosov A. D., Kondrat'ev V. V., Doshlov O. I.** Studies of the characteristics of compounded pitch by chromatography-mass spectrometry and NMR of carcinogenic activity. *OP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 579, 012092. DOI: 10.1088/1755-1315/579/1/012092.
29. **Bermejo J., Fernández A.L., Prada V., Granda M. Menéndez R.** Monitoring the synthesis of new pitches from coal tar and its fractions by chromatography and related techniques. *J. Chromatogr. A*, 1999, 849(2), 507-519. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00608-1.
30. **Domínguez A., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Blanco C.G., Menéndez R.** Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1026(1-2), 231-238. DOI: 10.1016/j.chroma.2003.11.067.
31. **Wallouch R.W., Murty H.N., Heintz E.A.** Pyrolysis of coal tar pitch binders. *Carbon*, 1972, 10(6), 729-735. DOI: 10.1016/0008-6223(72)90080-2.
32. **Moskalev I. V., Tiunova T. G., Kiselkov D. M., Petrovich A. P., Valtsifer V. A., Strelnikov V. N.** Synthetic pitches based on the anthracene fraction of coal tar. *Coke and Chemistry*, 2014, 11, 19-29 (in Russian).
33. **Hatano H., Suginohe H.** Improvement and control of the quality of binder pitch for graphite electrodes. *Fuel*, 1989, 68(12), 1503-1506. DOI:10.1016/0016-2361(89)90287-1.
34. **Apicella B., Tregrossi A., Stanzione F., Ciajolo A., Russo C.** Analysis of Petroleum and Coal Tar Pitches as Large PAH. *Chemical engineering transactions*, 2017, 57, 775-780. DOI: 10.3303/CET1757130.
35. **Moskalev I. V., Kiselkov D. M., Abaturon A. L.** Formation of an isotropic microstructure in pitch. 1. Mechanism for producing isotropic pitch based on mixtures of the anthracene fraction with coal tar pitch. *Coke and Chemistry*, 2020, 10, 29-42 (in Russian).
36. **Moskalev I. V., Kiselkov D. M., Abaturon A. L.** The effect of coking conditions for industrial high-temperature pitch on the microstructure of the resulting pitch. *Coke and Chemistry*, 2020, 9, 19-33 (in Russian).
37. **Petrov A.P., Abaturon A.L., Moskalev I.V., Kiselkov D.M., Yakushev R.M.** Pressure-assisted thermal treatment of the anthracene fraction. *Coke and Chemistry*, 2016, 8, 24-37 (in Russian).
38. **Ovchinnikova S. A., Cheshko F. F., Pityulin I. N., Karchakova V. V.** Study of the microstructure of electrode coke from OJSC 'Zaporozhkoks'. *Coke and Chemistry*, 2010, 1, 34-38 (in Russian).
39. **Lapina N. A., Starichenko N. S., Ostrovsky V. S.** The mesophase in high-temperature pitch and its effect on the properties of synthetic graphite. *Coke and Chemistry*, 2012, 9, 22-24 (in Russian).
40. **Cherkasova T. G., Subbotin S. P., Vasilyeva E. V., Nevedrov A. V., Lapin A. V., Solodov V. S., Vetoshkina V.S.** Analysis of the feasibility of producing mesophase pitch using the thermal dissolution of coals. Technology of Organic Substances: Proceedings of the 84th Scientific and Technical Conference of Academic Staff, Research Fellows and Postgraduate Students, dedicated to the 90th anniversary of the Belarusian State Technological University and Belarusian Science Day (with international participation). 2020, 215-218 (in Russian).
41. **Mochalov V.V., Pistrova P.D., Zaidis E.G.** Osobennosti nizkotemperaturnoj karbonizacii pekov razlichnoj stepeni kondensirovannosti [Features of low-temperature carbonation of pitches of various degrees of condensation] // *Koks i himiya [Coke and chemistry]*. 1985. Vol. 1, pp. 31-35. (in Russian).
42. **Yuan G., Xue Z., Cui Z., Westwood A., Dong Z., Cong Y., Zhang J., Zhu H., Li X.** Constructing the bridge from isotropic to anisotropic pitches for preparing pitch-based carbon fibers with tunable structures and properties. *ACS Omega*, 2020, 5(34), 21948-21960. DOI: 10.1021/acsomega.0c03226.
43. **Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X.** Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(12), 1436-1441. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.07.003.



44. **Sozinov S. A., Popova A. N., Ismagilov Z. R.** A study of the morphology and structure of Carboniferous pitch. *Chemistry for Sustainable Development*, 2023, 31(2), 255–262. DOI: 10.15372/KhUR2023463 (in Russian).
45. **Vasyutinskaya A.G., Aldashev R.A., Korolev Yu.M., Mansurov Z.A.** X-ray diffraction analysis of pyrolysis products obtained from resins extracted from low-temperature carbon blacks. *Neftekhimiya*, 2000, 40(1), 58–61 (in Russian).
46. **Wang Y.G., Chang Y.C., Ishida S., Korai Y., Mochida I.** Stabilization and carbonization properties of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from a synthetic naphthalene isotropic pitch. *Carbon*, 1999, 37, 969-976. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00292-9.
47. **Drbohlav J., Stevenson W.T.K.** The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: The oxidative stabilization process. *Carbon*, 1995, 33, 693. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00011-2.
48. **Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC.** Spectrometric identification of organic compounds. New York, 1991, 481.
49. **Dumont M., Chollon G., Dourges M.A., Pailler R., Bourrat X., Naslain R., Bruneel J.L, Couzi M.** Chemical, microstructural and thermal analyses of a naphthalene-derived mesophase pitch. *Carbon*, 2001,40, 1475-1486. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00320-7.
50. **Cheng X.L., Zha Q.F., Zhong J.T., Yang X.J.** Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. *Fuel*, 2009, 88, 2188-2192. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.006.

*Received 07.11.2025*

*Approved after reviewing 18.02.2026*

*Accepted 04.03.2026*



Scientific article

UDC 54-386:546.654:547.831.7

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-114-124

## LANTHANUM(III) COMPLEX WITH 8-OXYQUINOLINE: SYNTHESIS, SPECTRAL PROPERTIES, AND BIOLOGICAL ACTIVITY PROFILE

A.A. Shubina, T.N. Orlova

Anna Alexandrovna Shubina, Student; Tatyana Nikolaevna Orlova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya St., 14, Yaroslavl, Russia, 150003; [annashubina100@gmail.com](mailto:annashubina100@gmail.com), [eagle0802@mail.ru](mailto:eagle0802@mail.ru).

---

**Keywords:**

8-oxyquinoline, IR spectroscopy, electron spectroscopy, lanthanum, complex formation, coordination number, complex stability, PASS-online.

**Abstract.** The research examines the coordination of lanthanum(III) compound with 8-oxyquinoline. The article analyses the synthesis method resulted in the formation of a yellow fine-crystalline precipitate. The structure and nature of ligand coordination with the metal ion were confirmed by physicochemical methods (electron and vibrational spectroscopy) and semi-empirical quantum chemical calculations (MOPAC//PM7). Electronic spectroscopy records a significant bathochromic shift ( $\Delta\lambda=72$  nm). It indicates the formation of a stable complex. The research reveals the dependence of the complex stability on the pH of the medium, and identifies the its optimal pH range of 7.0–8.0. The theoretical part of the research includes quantum chemical modeling to evaluate the redistribution of electron density, and visualise the optimised geometry of the molecule. Moreover, computer analysis of biological activity and pharmacokinetic parameters (ADME-Tox) indicates the potential value of the synthesized complex as a compound with a modified and improved biological activity profile.

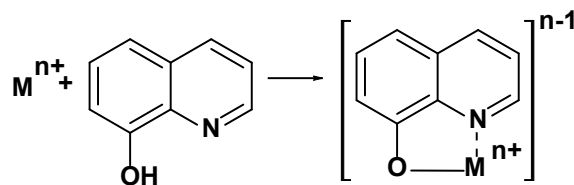
---

**For citation:**

Shubina A.A., Orlova T.N. Lanthanum(III) complex with 8-oxyquinoline: synthesis, spectral properties, and biological activity profile // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 1. P. 114-124. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Introduction

8-hydroxyquinoline (8-quinolinol) is an asymmetric six-membered ring ligand [1]. It is one of the most well-known universal chelating agents [2] in analytical practice [3], photonics, and photophysics [4]. By coordinating with metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  etc.) through the oxygen of the hydroxyl group and the nitrogen of the quinoline ring [5], it forms very stable complex compounds [6] (see Scheme 1). Their logarithms of stability constants (depending on pH and solvent used) could reach  $\lg \beta \approx 20-22$  [7]. Moreover, the presence of a phenolic group gives 8-oxyquinoline high reactivity in electrophilic aromatic substitution [8], diazotization, and the ability to participate in rearrangements [9].



**Scheme 1.** Complex formation of 8-oxyquinoline with metals.

Its high chelating ability has attracted the interest of researchers (beginning in the 20th century) in studying the biological properties of this ligand and its complexes [10]. Its antifungal and antibacterial properties have been studied most extensively [11]. This ability is explained by the binding of metal ions as cofactors of microbial enzymes into a stable complex [12]. Thus, 8-oxyquinoline and its derivatives are widely used in medicine as local antiseptics [13], as well as in agriculture for plant protection [14].

Nowadays, scientists consider 8-oxyquinoline and its complexes to be promising anti-cancer drugs and agents against human immunodeficiency virus, leishmaniasis, and schistosomiasis [15]. Although researchers from different countries have experimentally observed the antibacterial and cytotoxic activity of transition element complexes with 8-oxyquinoline and its derivatives [16-19]. However, the issue of compound interaction with a specific biological target has not yet been sufficiently studied.

### Purpose of the paper

The purpose of this study is to synthesise, investigate the spectral and analytical characteristics, and profile the possible biological activity of the La(III) complex with 8-oxyquinoline.

### Experimental part

To synthesise the compound under study, we used the following reagents: isopropyl alcohol, chemically pure 99.8% (EKOS-1 AO, Russia), 8-oxyquinoline, chemically pure (LenReaktiv AO, Russia), lanthanum nitrate hexahydrate, chemically pure (LenReaktiv AO, Russia).

**Method for synthesising a La(III) complex with 8-oxyquinoline.** 0.43 g of lanthanum (III) nitrate was dissolved in 5 ml of distilled water with constant magnetic stirring. We added 0.14 g of 8-hydroxyquinoline, previously dissolved in 5 ml of isopropyl alcohol to the resulting solution. After 2-3 minutes, a yellow fine crystalline precipitate was observed; it was filtered and washed with distilled water and isopropyl alcohol, then dried in an oven for 2 hours at 60°C. The product weight is 0.19 g; the yield is 68%. The resulting compound is easily soluble in DMSO, DMFA, and acetonitrile, moderately soluble in chloroform, and very slightly soluble in distilled water, and 96% ethanol [20].



## Main body

Electronic spectra were recorded using a PE 5400-UV spectrophotometer (EKROSHIM OOO, Russia); infrared spectra were recorded using a Spectrum 65 device (Perkin Elmer).

Interpretation of the IR spectrum data (see Figs. 1, 2) showed that the compound obtained did not have a peak at  $3047\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the hydroxyl group. This confirms its participation in coordination. The spectra of the ligand and complex also contain key bands of the quinoline nucleus at  $1620\text{--}1940\text{ cm}^{-1}$  for valence vibrations  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ , as well as out-of-plane aromatic vibrations  $\text{C}-\text{H}$  in the range  $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . Table 1 presents a more detailed comparative analysis.

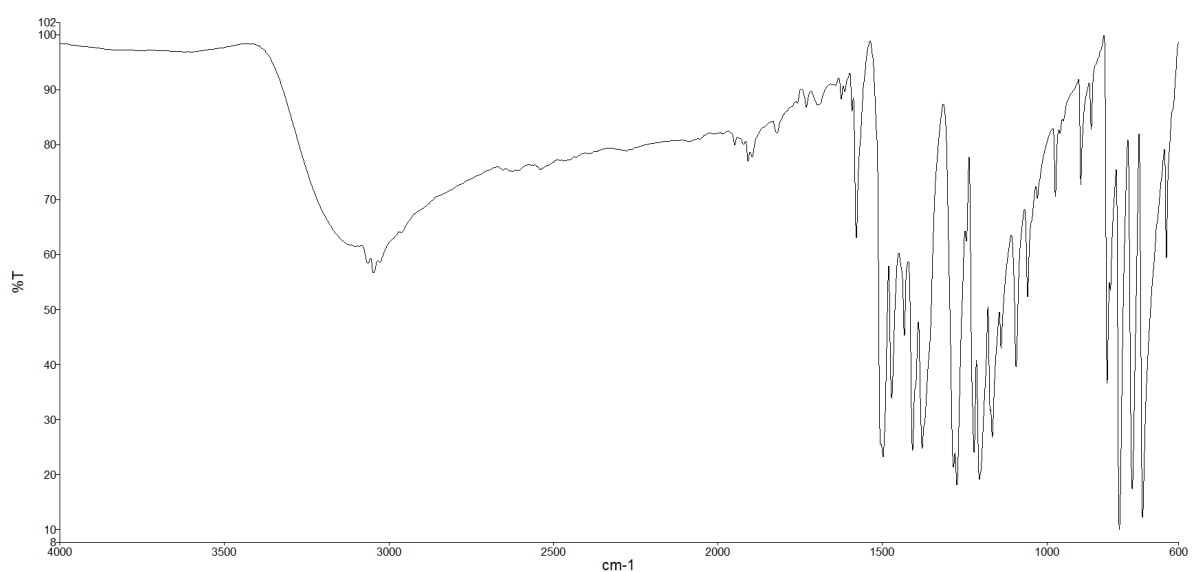


Fig. 1. IR spectrum of 8-oxyquinoline (ligand)

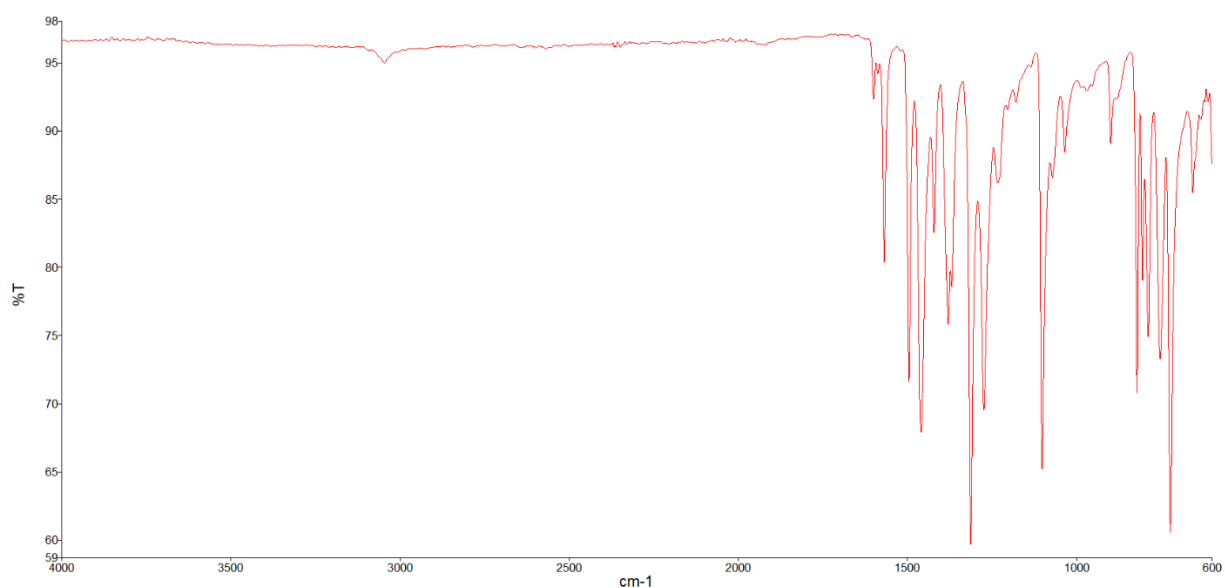
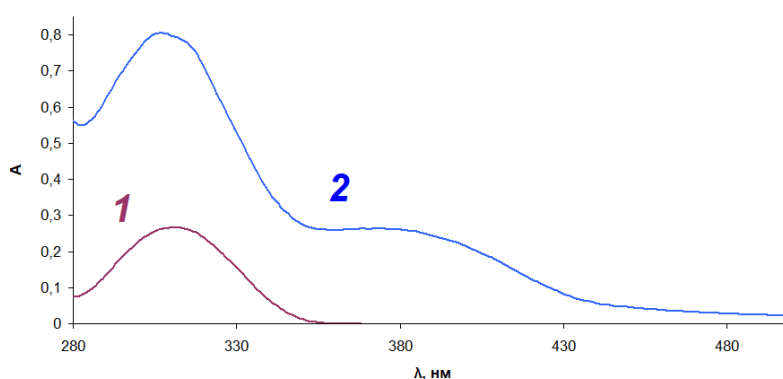


Fig. 2. IR spectrum of La(III) complex with 8-oxyquinoline

**Table 1.** Wavelengths in the IR spectrum of 8-oxyquinoline and the La(III) complex with 8-oxyquinoline

Vibration mode	Ligand wave numbers, $\text{cm}^{-1}$	Complex wave numbers, $\text{cm}^{-1}$	Interpretation
$\nu(\text{C-O})$ , phenolic	1244.9 (high intensity)	1233.8	coordination via $-\text{OH}$ with deprotonation
$\text{C}=\text{N}$ , $\nu(\text{C}=\text{C})$	1624.8	1600.5	participation of the heterocyclic N quinoline nucleus in coordination; redistribution of electron density
neighboring aromatic modes	1592.3; 1579.2	1600.5; 1569.0	redistribution of charges in the quinoline nucleus during complex formation
O-H	3047.1 (medium intensity)	complete disappearance	coordination via $-\text{OH}$
fingerprint area, $\text{La}^{3+}\text{-O}$ , $\text{La}^{3+}\text{-N}$	636.9	657.0	indicator of metal-ligand bonding

Additionally, the structural changes occurred when  $\text{La}^{3+}$  was added to the solution are confirmed by the electronic spectrum (see Fig. 3): a bathochromic shift from  $\lambda_{\text{max}1}=307$  nm to  $\lambda_{\text{max}2}=379$  nm is observed during complex formation. Thus, the formation of coordination bonds reduces the energy gap between the HOMO (highest occupied molecular orbital) and the LOMO (lowest unoccupied molecular orbital). It is accompanied by the appearance of charge transfer bands.

**Fig. 3.** Electronic spectrum of 8-oxyquinoline (curve 1) and the complex compound La(III) with 8-oxyquinoline (curve 2).

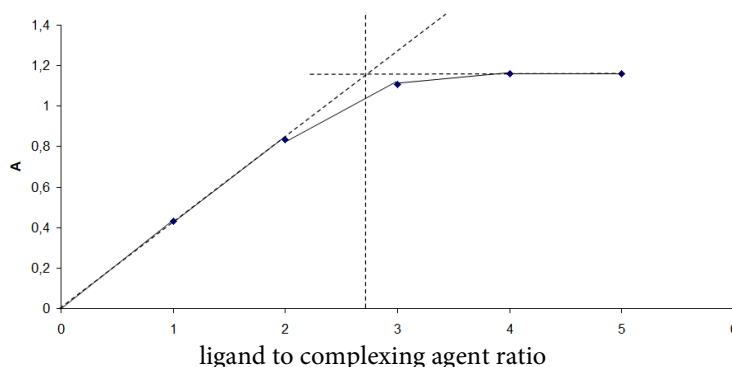
The coordination number of the lanthanum (III) complex with 8-oxyquinoline was determined using the molar ratio method. The dependence of the optical density of the solution at  $\lambda_{\text{max}}=379$  nm on the ligand concentration ( $C_L$ ) at a constant complexing agent concentration ( $C_K$ ) was studied - see Table 2.

**Table 2.** Absorption of complexing agent ( $\text{La}^{3+}$ ) and 8-oxyquinoline ligand solutions by saturation method

Measurement No.	V of $\text{La}^{3+}$ solution $C=0.01$ M, ml	V of 8-oxyquinoline solution $C = 0.05$ M, ml	$n(\text{La}^{3+}):n(8\text{-oxyquinoline})$ , mole	$V(\text{H}_2\text{O})$ , ml	$V_{\text{total}}$ , ml	A
1	1	0.2	1:1	0.8	2	0.432
2	1	0.4	1:2	0.6	2	0.836
3	1	0.6	1:3	0.4	2	1.108
4	1	0.8	1:4	0.2	2	1.159
5	1	1	1:5	0	2	1.161



The equivalence point on the graph showing the dependence of solution absorption on the ratio of ligand to complexing agent (see Fig. 4) is equal to 3. Thus, the complex is formed in a ratio of 1:3.



**Fig. 4.** Graph showing the dependence of absorption of solutions containing ligand and complexing agent  $n(\text{La}^{3+}):n(8\text{-oxyquinoline})$

The spectrophotometric method was used to determine the stability range of the coordination compound at different pH values. A series of solutions of the 8-oxyquinoline complex with a constant concentration of the test substance ( $C=2.1 \cdot 10^{-5}$  M) was prepared; double-distilled water was used as the solvent. Buffer solutions with the required pH values in the range of 3.0-10.0 were prepared based on individual buffer systems (acetate for 3.0-5.0, ammonia for 9.0-10.0). In the neutral range (pH 7.0-8.0), the use of commonly available buffer systems was limited due to their unsuitability: acetate buffer ( $\text{pK}_a = 4.76$ ) does not have sufficient buffer capacity at  $\text{pH} > 6$ ; ammonia buffer ( $\text{pK}_a = 9.25$ ) does not have sufficient buffer capacity at  $\text{pH} < 8.5$  [21]. In the pH range of 6.5-8.5, the pH value was maintained by directly adding small amounts of diluted HCl or NaOH solutions ( $C = 0.1$  M) to the test solution containing the background electrolyte ( $\text{KNO}_3$ ,  $C = 0.1$  M). Control of pH was performed using a potentiometric method. The resulting solution was thermostated at a temperature of  $25.0 \pm 0.1$  °C for 30 minutes to establish equilibrium; then the optical density values were determined.

We measured the absorption at  $\lambda_{\text{max}}=379$  nm for each of the solutions. Their decrease relative to the maximum indicates low stability of the complex at this pH value. Table 3 summarises the experimental data.

**Table 3.** Absorption of complexing agent ( $\text{La}^{3+}$ ) and 8-oxyquinoline ligand solutions by saturation method

Sample No.	pH	Buffer system	System buffer range	A
1	3.0	Acetate	3.6-5.6	0.217
2	4.0	Acetate	3.6-5.6	0.351
3	5.0	Acetate	3.6-5.6	0.396
4	6.0	Acetate	3.6-5.6	0.547
5	7.0	pH adjusted with HCl or NaOH	-	0.671
6	8.0	pH adjusted with HCl or NaOH	-	0.699
7	9.0	Ammonia	8.2-10.2	0.526
8	10.0	Ammonia	8.2-10.2	0.422

The graph showing the dependence of absorption on pH for the lanthanum complex with 8-oxyquinoline has a bell-shaped curve (see Fig. 5).

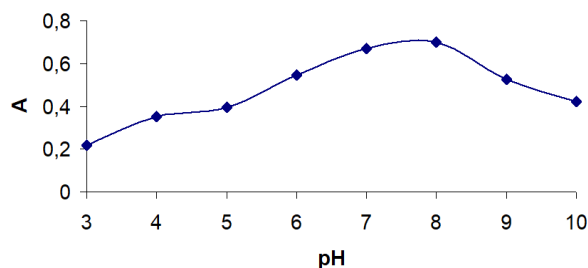
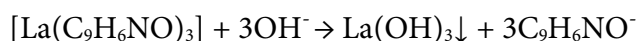


Fig. 5. Graph showing the dependence of the pH of a solution containing a La(III) complex with 8-oxyquinoline on the absorption value at  $\lambda_{\max}=379$  nm

In an acidic environment, the concentration of  $H^+$  ions is high; the ligand is protonated. This is a process that competes with complex formation:



In an alkaline environment, starting at  $pH=8$ , there is a tendency for  $La^{3+}$  ions to hydrolyse and form first finely dispersed and then larger agglomerates of lanthanum (III) hydroxide. It also disrupts the integrity of the coordination compound:



Studying the dependence of lanthanum(III) complex stability with 8-hydroxyquinoline on the pH of the medium is important in terms of the prospects for biomedical application of this compound [22]. Thus, it is possible to forecast the stability and probability of complex destruction. It leads to the release of  $La^{3+}$  ions and ligands ensuring targeted drug delivery [23].

We obtain the theoretical data on complex formation. Geometry optimisation was performed (see Figs. 6 and 7), quantum chemical calculation of charges, and the energy gap between HOMO and LOMO using the semi-empirical RM7 method in the MOPAC program [24]. Structures were visualised using ChemCraft v. 1.6. [25].

$$\Delta E_{\text{ligand}} = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LOMO}}| = |36.0628 - 30.8269| = 5.2359 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{\text{complex}} = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LOMO}}| = |36.0310 - 32.3806| = 3.6504 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_{\text{ligand}} - \Delta E_{\text{complex}} = 1.5855 \text{ eV}$$

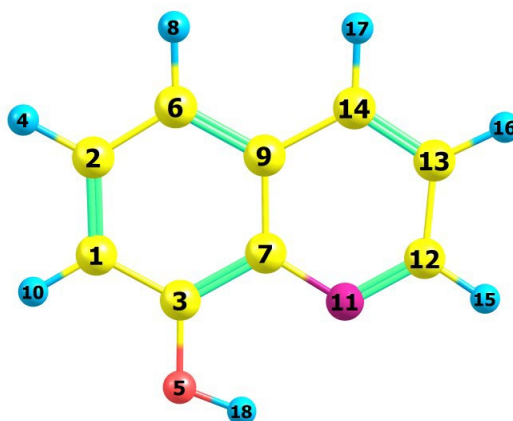
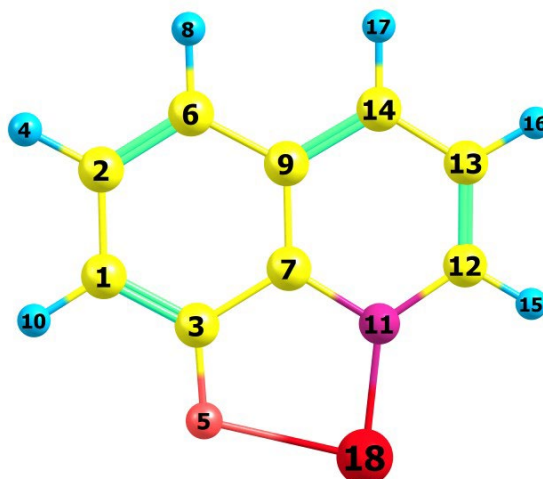


Fig. 6. Optimised geometry of the 8-oxyquinoline molecule:  $l_{\text{average}}(C-H)=1.09$  Å,  $l_{\text{average}}(C-C)=1.41$  Å,  $l(O-H)=1.00$  Å,  $l(C-N)=1.37$  Å,  $\angle(H-O-C)=40.3^\circ$ .



**Fig. 7.** Optimised geometry of the La(III) complex with 8-oxyquinoline:  $l_{\text{average}}(\text{C-H})=1.08 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{average}}(\text{C-C})=1.38 \text{ \AA}$ ,  $l(\text{La}^{3+}\text{-O})=2.27 \text{ \AA}$ ,  $l(\text{La}^{3+}\text{-N})=1.86 \text{ \AA}$ ,  $l(\text{C-N})=1.41 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{O-La-N})=81.2^\circ$ .

A study of the charges on 8-oxyquinoline and its lanthanum derivative atoms showed a redistribution of electron density. It is also confirmed by a comparison of C-C bond lengths (their decrease in the case of coordination bonding with the metal) and coordination not only through the hydroxyl group, but also through the nitrogen of the quinoline ring (see Table 4): a more negative charge is observed on nitrogen ( $\Delta q_{\text{N}}=0.453$ ;  $\Delta q_{\text{O}}=0.426$ ), and a positive charge on lanthanum ( $q_{\text{La}}=+1.359$ ). Deprotonation of the ligand forms a stable chelate compound.

**Table 4.** Charges on 8-hydroxyquinoline and La(III) complex with 8-hydroxyquinoline

Atom number	Ligand		Complex	
	Atom type	Charge	Atom type	Charge
1	C	-0.271	C	-0.300
2	C	-0.068	C	-0.077
3	C	+0.292	C	+0.393
4	H	+0.156	H	+0.150
5	O	-0.448	O	-0.874
6	C	-0.226	C	-0.252
7	C	+0.012	C	+0.010
8	H	+0.161	H	+0.158
9	C	-0.013	C	+0.040
10	H	+0.182	H	+0.175
11	N	-0.373	N	-0.826
12	C	+0.054	C	-0.042
13	C	-0.218	C	-0.144
14	C	-0.103	C	-0.197
15	H	+0.174	H	+0.119
16	H	+0.167	H	+0.153
17	H	+0.163	H	+0.157
18	H	+0.358	La	+1.359

Analysis of possible biological activity profile in the PASS Online program [26] for 8-hydroxyquinoline and its coordination compound with lanthanum showed the following (see Tables 5 and 6).

**Table 5.** Analysis of the biological activity profile of 8-hydroxyquinoline

$P_a$	Activity
0.920	Glycosylphosphatidylinositol phospholipase D inhibitor
0.917	Anti-seborrheic effect
0.910	Carboxypeptidase inhibitor
0.910	Pullulanase inhibitor

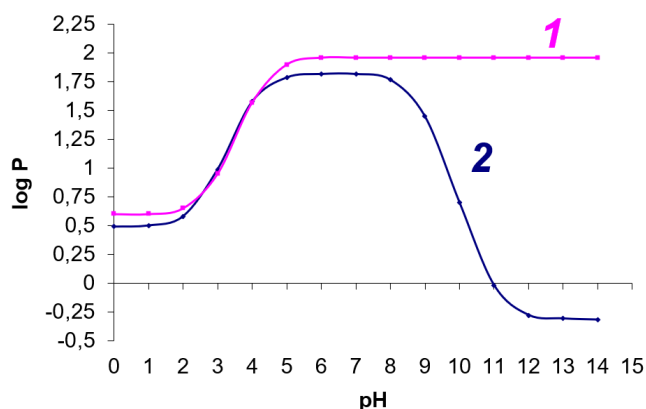
Indeed, 8-hydroxyquinoline is a chelating agent. The main mechanism of antibacterial activity of this molecule is the binding of metals as a part of the active center of vital enzymes of microorganisms. Thus, carboxypeptidases ( $P_a=0.910$ ), lysostaphin ( $P_a=0.884$ ), and pullulanase ( $P_a=0.910$ ) show an antibacterial effect by destroying proteins or carbohydrates in the cell. At the same time, glycosylphosphatidylinositol phospholipase D (GPI-PLD;  $P_a=0.920$ ) cleaves the anchors to hold proteins to the membrane. 8-hydroxyquinoline also has anti-seborrheic activity ( $P_a=0.917$ ), affecting the function of the sebaceous glands.

When 8-hydroxyquinoline binds to lanthanum, the molecule is stabilised due to the structural changes discussed earlier. The profile of biological activity shifts towards antioxidant defense enzymes ( $P_a = 0.948$  – glutathione thiolesterase,  $P_a=0.920$  – monodehydroascorbate reductase), and signaling proteins, including nicotinic and acetylcholine receptors ( $P_a=0.900$ ). It indicates a decrease in redox activity and shows more selective interactions of the compound with protein targets while maintaining the antimicrobial properties of the parent ligand.

**Table 6.** Analysis of the biological activity profile of the La(III) complex with 8-hydroxyquinoline

$P_a$	Activity
0.948	Glutathione thiolesterase inhibitor
0.932	Glycosylphosphatidylinositol phospholipase D inhibitor
0.920	Carboxypeptidase inhibitor
0.920	Monodehydroascorbate reductase (NADH) inhibitor
0.907	Pullulanase inhibitor
0.900	Antagonist of nicotinic and acetylcholine receptors ( $\alpha 6\beta 3\beta 4\alpha 5$ )

Using program [27], we investigated the dependence of the distribution coefficient in the octanol-water system ( $\log P$ ) on pH for the lanthanum complex with 8-hydroxyquinoline and for the initial ligand (see Fig. 8). Analysis of the function graphs showed higher bioavailability of the coordination compound in an alkaline environment ( $\text{pH}=9-15$ ) compared to the initial substance.

**Fig. 8.** The graph of  $\log P$  dependence on pH for the ligand (curve 2) and the complex compound (curve 1).



Using the Swiss ADME service [28], we tested the research objects for bioavailability based on a number of formal criteria [29-30]. These criteria allow us to evaluate adsorption and assess the potential of a drug based on a number of parameters, including pharmacokinetic ones (see Table 7). Both the ligand and the complex are capable of penetrating the blood-brain barrier (BBB), adsorbed in the gastrointestinal tract, and comply with Lipinski's, Weber's, and Ethan's rules. Abbott's bioavailability index has a value of 0.55; it is the same for both compounds [31], further confirming compliance with Lipinski's rules. The La(III) complex with 8-hydroxyquinoline penetrates the skin 0.76 cm/s faster than the original ligand.

**Table 7.** Analysis of the biological activity profile of the La(III) complex with 8-hydroxyquinoline

Parameter	Parameter value for 8-hydroxyquinoline	The value of the parameter for the La(III) complex with 8-hydroxyquinoline
Molecular weight	145.16 g/mol	283.06 g/mol
Gastrointestinal absorption	High indicator	High indicator
Ability to permeate the blood-brain barrier (BBB)	+	+
Rate of penetration through the skin	5.75 cm/s	6.51 cm/s
Compliance with Lipinski's rule	+	+
Gouze filter	-	-
Weber filter	+	+
Egan filter	+	+
Müegge filter	-	+
Abbott bioavailability index	0.55	0.55

## Conclusions

A La(III) complex with 8-hydroxyquinoline was synthesised. Analysis of IR spectra and quantum chemical calculations (MOPAC 2016 // PM7) confirmed the coordination of the metal with the ligand via the phenolic oxygen and nitrogen of the quinoline ring. The absorption maximum of the resulting coordination compound in the electronic spectrum was  $\lambda_{\max}=379$  nm, wave numbers in the IR spectrum:  $\nu(\text{C-O})=1233.8$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C})=1600.5$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Ar})=1569.0$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{La}^{3+}\text{-O, La}^{3+}\text{-N})=657.0$ . Additionally, the participation of heteroatoms in coordination was confirmed by a change in charge during complex formation:  $\Delta q_{\text{N}}=0.453$ ;  $\Delta q_{\text{O}}=0.426$ . The energy gap was  $\Delta E_{\text{total}}= 1.5855$  eV. A study of the dependence of absorption on pH showed that the complex is most stable in a neutral environment (pH = 7.0–8.0). This is consistent with its chelate nature and resistance to hydrolysis and protonation. Moreover, La(III) complex with 8-hydroxyquinoline is a more selective and potentially less toxic analogue of the original ligand, retaining the useful biochemical properties and possessing improved physiological parameters. This makes it promising for further biomedical research.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest in financial or any other sphere.



## References

1. **Bhagwat A., Butts A., Greve E., Cheung Y., Melief E., Gomez J., Hung D.T., Parish T.** 8-Hydroxyquinoline series exerts bactericidal activity against *Mycobacterium tuberculosis* via copper-mediated toxicity. *ACS Infect. Dis.* 2024, 10(10), 3692–3698. DOI: 10.1021/acsinfecdis.4c00582.
2. **Cipurković A., Horozić E., Marić S., Mekić L., Junuzović H.** Metal Complexes with 8-Hydroxyquinoline: Synthesis and In Vitro Antimicrobial Activity. *Open J. Appl. Sci.* 2021, 11, 1–10. DOI: 10.4236/ojapps.2021.111001.
3. **Elshahed M.S., Toubar S.S., Ashour A.A., El-Eryan R.T.** Novel sensing probe using Terbium-sensitized luminescence and 8-hydroxyquinoline for determination of prucalopride succinate: green assessment with Complex-GAPI and analytical Eco-Scale. *BMC Chem.* 2022, 16(1), 80. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-022-00876-0>
4. **Avetisov R., Kazmina K., Barkanov A.** One-Step Synthesis of High-Pure Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum for Optics and Photonics. *Materials.* 2022, 15, 734. DOI: 10.3390/ma15030734
5. **Ribeiro N., Bulut I., Ugone V., Ferreira L.P.** Promising anticancer agents based on 8-hydroxyquinoline: coordination to metal ions fosters cytotoxic activity. *Front. Chem.* 2023, 11, 1106349. DOI: 10.3389/fchem.2023.1106349.
6. **Côrte-Real L., Martins M., Fontrodona X.** Cu(II) and Zn(II) Complexes of New 8-Hydroxyquinoline Schiff Bases: Structure, Speciation, and Anticancer Potential. *Molecules* 2023, 28, 7894. DOI: 10.3390/molecules28107894.
7. **Lopes J., Romero I., Correia I., Gaspar M.M.** Novel 8-Hydroxyquinoline-Derived V(IV)O, Ni(II), and Fe(III) Complexes: Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity. *Inorganics* 2025, 13, 150. DOI: 10.3390/2304-6740/13/5/150.
8. **Wu D.-F., Liu Z., Ren P., Liu X.-H., Wang N., Cui J.-Z., Gao H.-L.** A new family of dinuclear lanthanide complexes constructed from an 8-hydroxyquinoline Schiff base and  $\beta$ -diketone: magnetic properties and near-infrared luminescence. *Dalton Trans.* 2019, 48, 1392-1403. DOI: 10.1039/C8DT04384A.
9. **Saadeh H.A., Sweidan K.A., Mubarak M.S.** Recent Advances in the Synthesis and Biological Activity of 8-Hydroxyquinolines. *Molecules* 2020, 25(18), 4321. DOI: 10.3390/molecules25184321.
10. **Ramenskaya, L. M., Vladimirova, T. V.** The stability and solubility of cadmium (II)-8-oxyquinoline complexes in water and micellar solutions of sodium dodecyl sulfate. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, 80(6), 904-908. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024406060112>.
11. **Chupakhina, T. A., Katsev, A. M., Kuryanov, V. O.** Synthesis and investigation of antimicrobial activity of 8-Hydroxyquinoline glucosaminides. *Russian J. of Bioorg. Chem.* 2012, 38(4), 422-427. DOI: <https://doi.org/10.1134/S106816201204005X>
12. **Ninh, N. H., Sang, D. X. N., Hieu, D. M., Chi, N. T. T.** Anti-microbial activity of some Pt (II) complexes bearing 8-oxyquinoline (8-OQ) and eugenol derivative and 3D-structure of complex [PtCl (8-OQ)(Eugenol)]. *J. Nat. Sci.*, 2024, 118-124. DOI: <https://doi.org/10.18173/2354-1059.2024-0026>
13. **Al-Farhan B.S., Basha M.T., Abdalla E.M.** Synthesis, DFT Calculations, Antiproliferative, Bactericidal and Antioxidant Activities of Mixed-Ligand Metal Complexes Containing 8-Hydroxyquinoline. *Molecules* 2021, 26(16), 4725. DOI: 10.3390/molecules26164725.
14. **Yu, W. Y., Zhang, L. G., Qiu, J. B., Wang, J. X., Chen, C. J., Zhou, M. G.** Effect of carbendazim-8-oxyquinoline-copper, a novel chelate fungicide against *Fusarium graminearum*. *J. of Pest. Sci.*, 2011, 36(3), 385-391.
15. **Yabrir B., Belhassan A., Laklifi T., Moran S. G., Buakhrin M., Kandiya G. L.** Determination inhibitors of the main protease of SARS-CoV-2 in trace amounts of components of Algerian herbal medicines using in silico methods. *Pharmacy and pharmacology.* 2025, 13 (1), 56-66. DOI: 10.19163/2307-9266-2025-13-1-56-66
16. **Zhang L., Shi H., Jiang Z.** Ten-Gram-Scale Mechanochemical Synthesis of Ternary Lanthanum Coordination Polymers for Antibacterial and Antitumor Activities. *Front. Chem.* 2022, 10:898324. DOI: 10.3389/fchem.2022.898324.
17. **Zhou X.** Insights of metal 8-hydroxyquinolinol complexes as the potential anticancer drugs. *J. Inorg. Biochem.* 2023, 238, 112051. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.112051.



18. Gallo E. Aluminium 8-Hydroxyquinolinate N-Oxide as a Precursor to Heterometallic Complexes: Synthesis and Characterization. *Molecules*. 2024, 29(2), 451. DOI: 10.3390/molecules29020451.
19. He J., Zhou T., Cao Y., Zhang Y., Yang W., Ma M. Study on relationship between fluorescence properties and structure of substituted 8-hydroxyquinoline zinc complexes. *J. Fluorescence* 2018. DOI: 10.1007/s10895-018-2275-7.
20. General Pharmacopoeia Article .1.2.1.0005.15 Solubility. The State Pharmacopoeia of the Russian Federation [Electronic resource]. Available at: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/> (accessed: 22.11.2025)
21. Schollenberger C. J. Ammonium acetate as a neutral buffered standard. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54(6), 2568-2573. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01345a515>.
22. Mandal, P., Kretzschmar, J., Drobot, B. Not just a background: pH buffers do interact with lanthanide ions—a Europium (III) case study. *JBIC J. of Biol. Inorg. Chem.* 2022. 27(2), 249-260. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01930-x>
23. Kothawade, S., Shende, P. Coordination bonded stimuli-responsive drug delivery system of chemical actives with metal in pharmaceutical applications. *Coord. Chem. Rev.* 2024, 510, 215851. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215851>.
24. James J. P. Stewart, MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. Available at: <http://openmopac.net/> (accessed: 22.11.2025)
25. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312). Available at: <http://www.chemcraftprog.com/index.html> (accessed: 22.11.2025)
26. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2014, 50(3), 444-457. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1496-1>
27. ChemAxon Log D vs. pH Predictor. ChemAxon. Available at: <https://chemaxon.com/products/logd-predictor> (accessed: 22.11.2025).
28. Daina A., Michielin O., Zoete V. SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Sci. Rep.* 2017, 7, 12717. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep42717>
29. Odhiambo, D. O., Omosa, L. K., Njagi, E. C., Kithure, J. G., Wekesa, E. N. In-silico Pharmacokinetics ADME/Tox Analysis of phytochemicals from genus *Dracaena* for their therapeutic potential. *Sci. Afr.* 2025, e02796. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2025.e02796>
30. Yadav, M., Yadav, P., Yadav, J. P., & Kataria, S. K. Novel derivatives of *Costus igneus* towards potentiality against diabetes mellitus receptors: ADME/Tox profiling, Computational Docking, and Molecular Dynamics Simulation study. *J. of Taibah Univ. for Sci.* 2024, 18(1), 2370107. DOI: <https://doi.org/10.1080/16583655.2024.2370107>.
31. Ahmad, I., Dogra, A., Nagpal, T., Sharma, C., Singh, S., Shaiva, N., Luhach, K. Liposome-like encapsulation of fish oil-based self-nano emulsifying formulation for improved bioavailability. *Appl. Food Res.*, 2025, 5(1), 100745. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.afres.2025.100745>.

Received 24.11.2025

Approved after reviewing 29.12.2025

Accepted 13.01.2026



Scientific article

UDC 547.818.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-125-135

## SYNTHESIS OF 2,4,7,9-TETRAPHENYL-4,4A,9,9A-TETRAHYDROTHIOPYRANO[2,3-G]THIOCHROMENE-5,10(5AH,10AH)-DIONE AND ANALYSIS OF ITS BIOLOGICAL ACTIVITY

D. N. Nemirov, K. L. Ovchinnikov

Daniil Mikhailovich Nemirov, Postgraduate Student; Konstantin Lvovich Ovchinnikov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; [dmnemirov@bk.ru](mailto:dmnemirov@bk.ru)

---

**Keywords:**

2H-thiopyranes,  
molecular docking,  
Diels–Alder heterocyclic  
reaction, GABA<sub>B(1)</sub>  
receptor, affinity, toxicity,  
PASS-Online

**Abstract.**

2,4,7,9-Tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydro-thiopyrano[2,3-g]thiocromene-5,10(5aH,10aH)-dione has been synthesised. Molecular docking with the GABA<sub>B(1)</sub> receptor was performed, and its affinity and toxicity were calculated. Computational studies were conducted using the PASS-Online programme to identify substance biological activities.

---

**For citation:**

Nemirov D.N., Ovchinnikov K.L. Synthesis of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiochromene-5,10(5aH,10aH)-dione and analysis of its biological activity // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 1. P. 125-135. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Introduction

For many decades, sulphur-containing heterocycles have attracted the interest of researchers in various fields of chemistry due to their unique properties. It facilitates the conversion of functional groups for the synthesis of biologically active compounds. These heterocycles are found in many antimicrobial drugs, including penicillin. Sulphur-containing heterocycles are widely used in the manufacture of disinfectants, antibiotics, antioxidants, dyes, and pigments. Additionally, they play an important role in the pharmaceutical industry [1].

Quinones are promising dienophiles as they possess a variety of biological properties, including antimicrobial and anti-inflammatory activity. Structural modifications of quinones enable the synthesis of new compounds with improved pharmacological properties [2–4].

Derivatives of 2H-thiopyran are of particular scientific interest, as they constitute the main structural elements of a number of natural compounds with fungicidal and pharmacological activity. The number of pharmaceutical preparations containing thiopyran derivatives. For instance, tazorotene is the main component of a crema used to treat psoriasis and acne; dorzolamide is used as an antiglaucoma agent [5]. The presence of double bonds and divalent sulphur in the structure of these compounds makes 2H-thiopyranes promising



chemicals for the synthesis of skeletal sulphur-containing heterocycles [6]. Therefore, a priority task is to develop methods for synthesising these compounds from readily available starting materials and study their biological activity. A typical representative of these is 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiochromene-5,10(5a*H*,10a*H*)-dione.

### Main body

2*H*-thiopyran derivatives are obtained from  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones and dienophiles via the Diels–Alder heterocyclic reaction. The reaction procedure depends on the number of stages involved: in the one-step variant the reaction is conducted by heating in toluene at atmospheric pressure [7]; in the two-step variant it is conducted by boiling in benzene at atmospheric pressure [8]. Lavesson's reagent is used as the activating agent (Fig. 1).

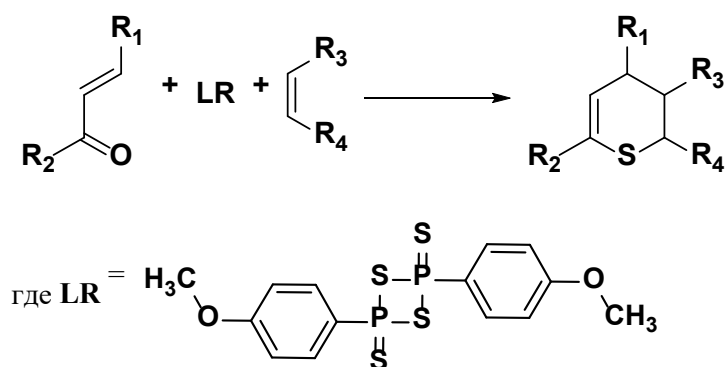


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis of thiopyranes via the Diels-Alder reaction.

1,4-benzoquinone was used as a dienophile in the synthesis of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiochromene-5,10(5a*H*,10a*H*)-dione. In cycloaddition chemistry, 1,4-benzoquinone is widely used both as a dipolarophile and as a dienophile. In [4+2] cycloaddition reactions, the processes can proceed chemoselectively, interacting with both C=O carbonyl groups and C=C double bonds. However, reactions with various 1,3-dienes and heterodienes proceed via a C=C double bond addition mechanism [9].

A single-reactor method [7] was tested for the synthesis of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiochromene-5, 10(5a*H*,10a*H*)-dione via a Diels-Alder heterocyclic reaction of chalcone, Laveson's reagent, and 1,4-benzoquinone as the dienophile. The reaction was conducted at a temperature of 65–70 °C in a water bath, with continuous stirring, at atmospheric pressure, in toluene as the solvent for 4–6 hours at the following molar ratios: chalcone: Laveson's reagent: 1,4-benzoquinone = 1:0.5:0.5; 1:0.5:1; 1:0.5:2. (Fig. 2).

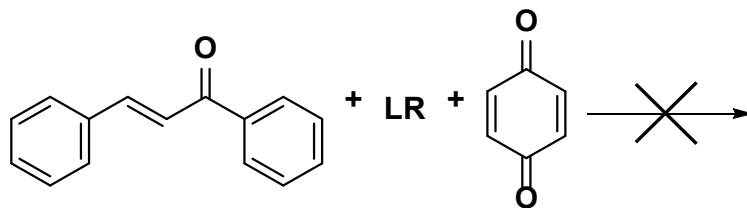


Fig. 2. Schematic diagram of a single-reactor synthesis of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiochromene-5,10(5a*H*,10a*H*)-dione.



Analysis of the reaction mixture by thin-layer chromatography revealed the absence of the product. The likely reason for this is competitive interaction between the sulphurising agent – Laveson's reagent – and 1,4-benzoquinone.

To prevent interaction between the Laveson reagent and 1,4-benzoquinone, a two-step synthesis of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiocromene-5,10(5aH,10aH)-dione was attempted using a two-stage method [8]. In the first stage, a mixture of chalcone and the Laveson reagent was boiled in benzene for 1–1.5 hours until a dark blue solution of the thiochalcone dimer formed as a result of the thionation of the  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone. In the second stage, 1,4-benzoquinone was added to the solution of the thiochalcone dimer and boiled for an hour (reaction monitored by TSC). The reaction was performed at the following molar ratios: chalcone: Laveson's reagent: 1,4-benzoquinone = 1:0.5:0.5; 1:0.5:1; 1:0.5:2. (Fig. 3)

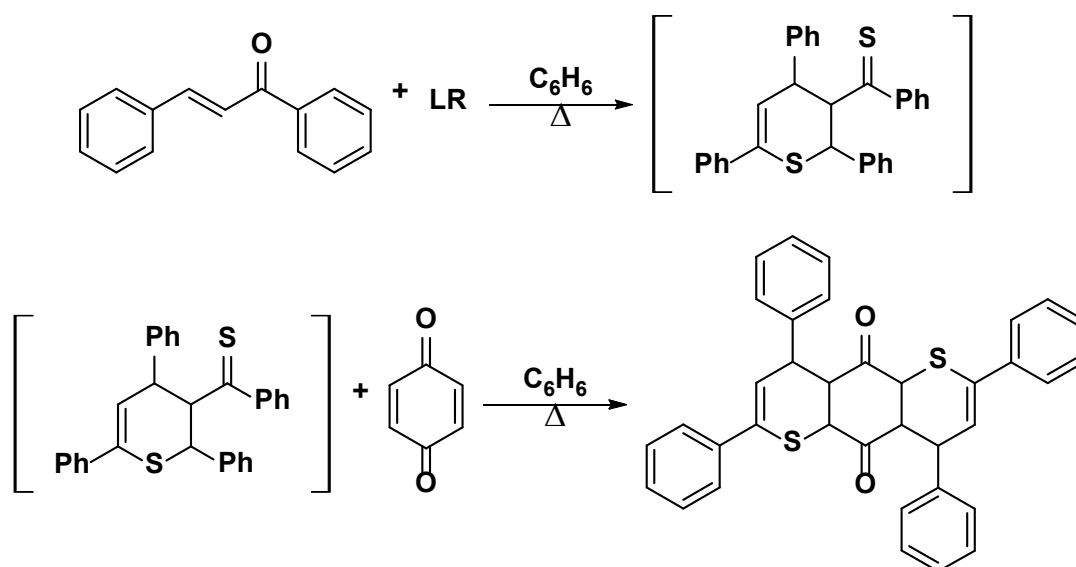


Fig. 3. Schematic diagram of a two-stage synthesis of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiocromene-5,10(5aH,10aH)-dione.

Performing the synthesis using this method at the following molar ratios: chalcone: Laveson's reagent: 1,4-benzoquinone = 1:0.5:1; 1:0.5:2 resulted in significant osmolisation of the product. By altering the molar ratio of chalcone: Laveson's reagent: 1,4-benzoquinone to 1:0.5:0.5, a selective reaction was achieved and the target product was formed.

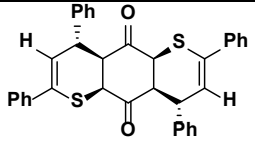
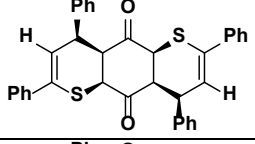
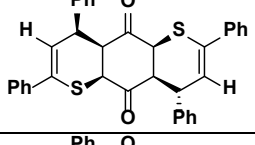
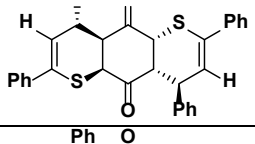
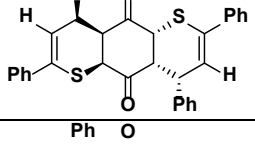
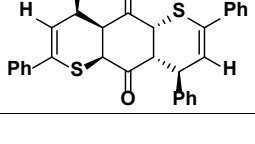
The structure of the obtained 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiocromene-5,10(5aH,10aH)-dione was confirmed by IR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. These methods are highly informative in determining the composition and main structural fragments of the molecule. However, they do not allow its spatial configuration to be defined.

To determine the most probable molecular configuration, quantum-chemical modelling was performed using the ORCA software, version 6.1.0 [10–12], using the DFT method, the REVPBE0 (an updated version of the PBE0 method) [13, 14] with the Grimme D4 dispersion correction [15, 16] in a valence-split triexponential  $3\zeta$  basis set with def2-TZVPD polarisation functions [17–19]. The calculations used approximations of Coulomb interactions and exchanged HF integrals by the RIJCOSX method [20] in the Def2/J basis set [21].



Six configurations of the synthesised 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiocromene-5, 10(5a*H*,10a*H*)-dione, and their thermodynamic parameters were calculated for a temperature of 298.15 K. Table 1 presents the results.

**Table 1.** Calculation of thermodynamic parameters for 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiocromene-5,10(5a*H*,10a*H*)-dione at a temperature of 298.15 K.

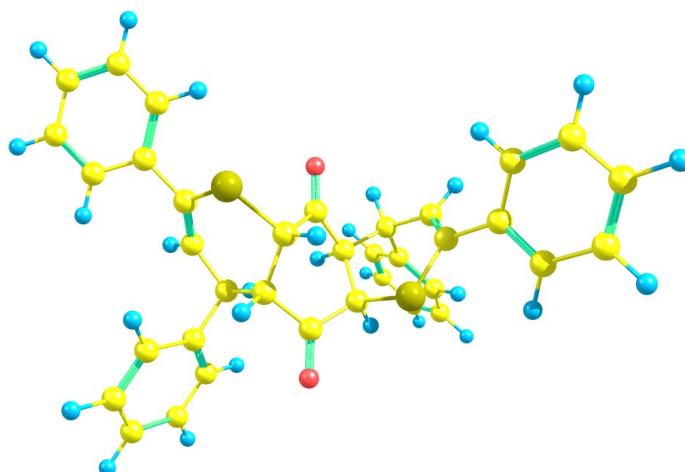
Item n/a	Molecule configuration	Total energy, Eh	H, Eh	S, Eh	G, Eh	$\Delta G$ , kJ/mol
1		-2335.515405	-2334.940103	0.089324	-2335.0294280	19.10
2		-2335.501754	-2334.925784	0.089518	-2335.015302	60.05
3		-2335.515671	-2334.938928	0.091183	-2335.030112	21.17
4		-2335.520967	-2334.944525	0.093650	-2335.038176	0
5		-2335.517607	-2334.940573	0.092304	-2335.032877	13.91
6		-2335.519495	-2334.943094	0.092192	-2335.035286	7.58

The thermodynamic stability of the particles was compared based on the Gibbs free energy of formation at 298.15 K. A zero value was assigned to isomer 4 (Table 1), which has the lowest Gibbs free energy. This isomer also corresponds to the lowest total energy value.

According to Gibbs's principle of energy minimisation, this structure will predominantly be formed during the reaction, as it possesses the highest thermodynamic stability compared with alternative structures. Figure 4 presents the configuration.

Molecular docking and the PASS-Online programme are used to assess the biological activity.

Molecular docking is a tool in structural biology and medicinal chemistry that enables the prediction of interactions between small molecules and macromolecules, such as proteins [22, 23]. The result of molecular docking is the determination of the binding affinity of the ligand for the receptor. The binding affinity of a compound for a protein is a critically important parameter that determines its potential biological activity. High affinity may indicate more effective binding and, consequently, a more pronounced therapeutic effect [24–27].

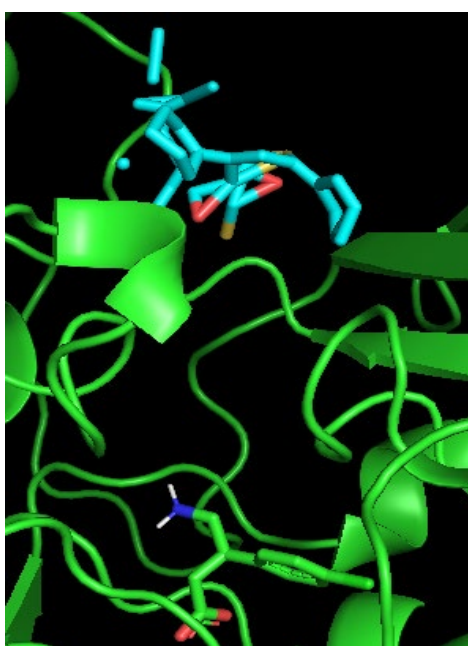


**Fig. 4.** The most stable configuration of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiromene-5,10(5aH,10aH)-dione.

GABA<sub>B</sub> receptors, being the metabotropic receptors, play a key role in modulating neurotransmission. The GABA<sub>B(1)</sub> protein is one of the subunits of this receptor. The interaction of GABA<sub>B(1)</sub> with various ligands may affect the neuropathological conditions such as epilepsy, anxiety disorders, and schizophrenia. Therefore, the investigation of potential inhibitors or modulators of this receptor using molecular docking is of high scientific interest [28].

We performed molecular docking of the synthesised 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiromene-5,10(5aH,10aH)-dione with the GABA<sub>B(1)</sub> receptor. The affinity of this compound was assessed using the AutoDock Vina programme [29, 30]. The result showed an affinity of  $-8.7$  kcal/mol, indicating a strong binding to the protein.

Fig. 5 shows the position of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiromene-5, 10(5aH,10aH)-dione within the protein molecule relative to the position of the previously studied baclofen molecule.



**Fig. 5.** The position of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiromene-5,10(5aH,10aH)-dione within the GABA<sub>B(1)</sub> protein molecule.



In addition to affinity, assessing the toxicity of compounds is very important. Many quinone derivatives possess significant biological activity. However, they may also exhibit toxic effects. Approaches based on molecular docking can be used to predict potential toxicity, which is critically important for the early stages of drug development. For example, analysing the interaction of quinones with enzymes associated with toxic metabolic pathways can help identify the risks of use of these compounds in clinical practice [31].

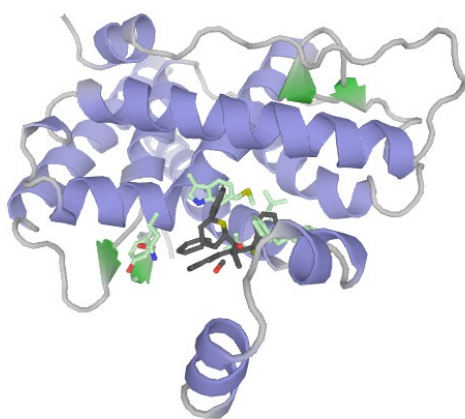
A toxicity assessment was performed using the ProTox-3.0 software (Prediction of Toxicity of Chemicals) [32]. The analysis revealed that the substance belongs to toxicity class 4 and is relatively safe.

Furthermore, to identify the potential biological activities of the compound synthesised, computational analyses were conducted using the PASS-Online software. The PASS software package employs Bayesian probability methods to determine the biological activity of the selected compound [33]. The results of the calculations showed a high probability of the compound's activity in various biological systems. In particular, the Pa value was 0.865 for the inhibition of complement factor D, indicating the substance's significant potential in modulating immune responses. A Pa value of 0.828 was also obtained for the inhibition of aspulvinon-dimethylallyltransferase, suggesting its potential for use in the treatment of diseases associated with metabolic disorders. Finally, a Pa value of 0.817 indicates activity as an inhibitor of testosterone-17 $\beta$ -dehydrogenase. It provides the prospects for the use of this compound in endocrine therapy.

Potential protein targets for the synthesised compound were identified using the new Galaxy Sagittarius protein-ligand docking protocol, available on the Galaxy Web server [34-36]. Molecular mechanics methods in the MM2 force field were applied for the preliminary optimisation of the compounds' 3D structures. It improves the geometry and the minimisation of energy. Docking was performed in two modes: prediction of binding affinity and re-evaluation using docking.

During the docking process, a large number of potential ligand configurations are generated. Some of them are immediately discarded due to collisions with the protein molecule. The remaining options are assessed using an evaluation function. It takes the current position of the ligands as input and returns a numerical value reflecting the probability that this position corresponds to a favourable binding. Modern docking algorithms use three main types of evaluation functions: force field-based, empirical, and statistical ones. Most of these are based on the principles of molecular mechanics force fields and estimate the interaction energy within the binding site. The various components of the docking solution's energy can be represented by the equation:

$$\Delta G_{bind} = \Delta G_{solvent} + \Delta G_{conf} + \Delta G_{int} + \Delta G_{rot} + \Delta G_{t/t} + \Delta G_{vib}.$$



**Fig. 6.** The position of 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiocromene-5,10(5aH,10aH)-dione in protein targets.

Table 2 presents the docking results for ten target-ligand complexes, including the minimum binding free energy values ( $\Delta G_{bind}$ ) and the highest estimates of protein-ligand interactions.

**Table 2.** Results of protein-ligand docking using Galaxy Sagittarius, based on Galaxy Web, for the compound 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiocromene-5,10(5aH,10aH)-dione.

Protein identifier PDB ID	Protein identifier UniProt ID	Pre-docking assessment of protein-ligand interactions (Predockscore)	Free binding energy, kcal/mol (Dockingscore)	Overall assessment of protein-ligand interactions
6bmm	Q5W0Z9	0.060	-4.709	476.894
6bw5	Q9H3H5, Q9H3H5	0.075	-4.709	476.763
6btq	P13497, P13497	0.047	-4.709	476.185
1os2	P39900, P39900	0.059	-4.709	475.644
1hna	P28161	0.053	-4.708	476.185
2hi4	P05177	0.048	-4.708	475.644
3a73	P02768, P02768	0.051	-4.708	475.934
1soj	Q13370, Q13370	0.056	-4.708	476.359
2n27	P0DP23	0.066	-4.708	477.416
3rpn	Q9Y2Q3, Q9Y2Q3	0.062	-4.707	476.946

The predicted protein targets are identified by their Protein Data Bank (PDB) and UniProt IDs. Thus, this compound can be considered a promising candidate for screening in the search for new therapeutic agents for the treatment of cancer.

### Experimental part

In this study, we used commercially available reagents: 1,4-benzenediol, analytical grade (GOST 19627-74), potassium dichromate, analytical grade (GOST 4220-75), sulphuric acid, analytical grade (GOST 4204-77), chloroform, analytical grade (TU 2631-066-44493179-01), anhydrous calcium chloride (TU 6-09-4711-81), anisole, high purity, (TU 6-09-11-1430-80),



phosphorus pentasulphide, (GOST 7200-78), acetophenone, (GOST 16307-79), benzaldehyde, (GOST 157-78), sodium hydroxide, high purity, (GOST 4328-77), benzene, high purity, (GOST 5955-75), dichloromethane, high purity, (TU 20.14-295-44493179-2022), diethyl ether, technical grade, (TU 2600-001-43852015).

Thin-layer chromatography was performed on 'Sorbfil TLC-P-V-UV' plates, using a mobile phase of petroleum ether : ethyl acetate = 3:1. The IR spectrum was recorded using a Perkin Elmer 'Spectrum Two' Fourier transform infrared spectrometer fitted with a total internal reflection (TIR) accessory. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 400 NMR spectrometer. DMSO- $d_6$  was used as the solvent. High-resolution mass spectra were recorded using a SCIEX TripleTOF 5600+ instrument with electron spray ionisation, a capillary voltage of 4.5 kV in positive ion mode, and a mass scan range of  $m/z$  100–1000 Da.

We performed molecular docking of the synthesised 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-*g*]thiromene-5,10(5a*H*,10a*H*)-dione with the GABA<sub>B(1)</sub> receptor on the following stages. In the first stage, the ligand was imported as a three-dimensional structure via an SDF file from PubChem and optimised using the Ligands Input tool in AutoDock (AD) 4. The second stage involved the preparation of the protein molecule. The structure of the GABA<sub>B(1)</sub> protein was obtained from the Protein Data Bank (PDB) [37]. The \*.pdb file was converted to \*.pdbqt format using MGL tools. Prior to docking, polar hydrogen atoms were added to the receptor molecule. A three-dimensional affinity grid was then designed, centred on the geometric centre of the target protein (coordinates  $x = 54$ ,  $y = 54$ ,  $z = 84$ ). In the final stage, the protein and ligand interacted. The PyMol visualiser was used to analyse the interaction. It allows us to examine the docking of the protein and ligand molecules. Upon completion of the docking process, the best conformation was selected from the set of obtained variants, corresponding to the densest cluster with the lowest binding energy. The number of conformation variants for the search was set to 500.

**The synthesis method for 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-*g*]thiromene-5,10(5a*H*,10a*H*)-dione has been developed** A 10-ml conical flask, fitted with a stirrer, a reflux condenser, and a calcium hypochlorite tube was charged with 0.25 g of chalcone (1.2 mmol), prepared according to the method described in [38], 0.243 g of Lavesson's reagent (0.6 mmol), prepared according to method [39], and 5 ml of benzene, and the mixture was boiled for 1.5 hours until a dark blue solution of thiochalcon dimer was formed. Next, 0.0648 g of 1,4-benzoquinone, prepared according to the method described in [40], was added to the reaction mixture and the mixture was boiled for a further hour. The completion of the reaction was monitored by thin-layer chromatography. To isolate the target product, the solvent was removed under vacuum, and the residue was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane as the eluent. The resulting resinous residue was triturated with a minimal amount of diethyl ether until crystallisation; the precipitate was filtered off. The product was a pale pink powder. The purity of the target product was confirmed by thin-layer chromatography,  $R_f = 0.62$ . Yield is 22.8 mg (7%).  $T_{\text{melt}} = 193\text{-}195$  °C. IR-spectrum,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3081 – 3026 (C–H); 1617.5 (C=C); 1593.97, 1490.22 (Ar); 1685.17 (C=O); 1231.23 (C–CO–C); 693.09 ( $C_{\text{Ar}}=\text{C}$ ). NMR spectrum  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm,  $J$ , Hz ): 8.02



(d, 2H, Ar,  $J = 8.8$ ); 7.70 (t, 1H, Ar,  $J = 7.3$ ); 7.63 – 7.48 (m, 5H, Ar); 7.49 – 7.33 (m, 6H, Ar); 7.26 (t, 3H, Ar,  $J = 7.2$ ); 7.23 – 7.09 (m, 3H, Ar); 6.93 – 6.86 (m, 2H, Ar); 6.42 (d, 2H, CH–C–Ph,  $J = 6.5$ ); 4.97 (dd, 2H, CH–C=O,  $J = 11.3, 4.5$ ); 4.74 (d, 2H, CH–Ph,  $J = 11.3$ ); 4.26 (dd, 2H, CH–C=O,  $J = 6.6, 4.4$ ). NMR spectrum  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 198.50 (2C), 139.86, 139.60, 138.27, 136.69, 134.10, 133.57, 129.19, 129.16, 128.75 (2C), 128.53 (2C), 128.47 (2C), 128.35 (2C), 128.22 (2C), 128.11 (2C), 127.54 (2C), 127.22 (2C), 125.92 (2C), 120.61 (2C), 49.08 (2C), 44.13 (2C), 42.27 (2C). Mass-spectrum (ESI),  $m/z$ : found for  $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 557.1603, calculated for  $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 557.1609.

## Conclusions

A synthesis method for 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiochromene-5,10(5aH,10aH)-dione has been developed. The most stable stereoisomer has been identified. Molecular docking with the GABA<sub>B(1)</sub> receptor was performed, resulting in an affinity of  $-8.7$  kcal/mol. It indicates a strong binding to the protein. A toxicity rating of Class 4 was determined, indicating its relative safety. Computer calculations were performed using the PASS-Online programme, which revealed a fairly large number of variants with a Pa value above 0.8. Thus, 2,4,7,9-tetraphenyl-4,4a,9,9a-tetrahydrothiopyrano[2,3-g]thiochromene-5,10(5aH,10aH)-dione can be considered a promising candidate for further *in vitro* biological testing.

## References

1. Mousavi-Ebadia M., Safaei-Ghomi J., Nejad M.J. Synthesis of thiopyran derivatives via [4+2] cycloaddition reactions. *RSC Adv.*, 2025, 15(14), 11160-11188. DOI: 10.1039/D5RA01222H.
2. Storozhok N.M., Drulle A.Ya., Login I.Ya., Dregeris I.Ya., Khrapova N.G., Burlakova E.B. Antioxidant activity of natural and synthetic quinones. *Issues of biomedical chemistry*, 1995, 41(1), 16-21 (in Russian).
3. Fedorov S.N., Bode A.M., Dong Z., Radchenko O.S., Shubina L.K., Stonik V.A. Patent of the Russian Federation No. 2411229, 2011 (in Russian).
4. Ibragimova T.V. Quinones and quinoid compounds. *Izv. CHGPU, ser. 2. Natural and Technical Sciences*, 2020, 104-107 (in Russian).
5. Stoikov I.I., Antipin I.S., Burilov V.A., et al. Organic Chemistry in Russian Universities. Achievements of Recent Years. *Russ. J. Org. Chem.*, 2024, 60(8), 1361-1584. DOI: 10.31857/S0514749224020058.
6. Karpov I.D., Ovchinnikov K.L., Kolobov A.V. Single-reactor synthesis of 2H-thiopyranes from  $\beta$ -aminoenones. *Izv. AN, ser. chem.*, 2023, 72(5), 1279-1282 (in Russian).
7. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L. A convenient synthesis of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid derivatives. *Rus. Chem. Bull.*, 2019, 68(3), 606-609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
8. Karakasa T., Motoki S. Chemistry of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Thione Dimers. 2. Reactions of Thiochalcones and 2-Arylidene-1-thiotetralones with Some Olefins and the Parent Ketones of the Thiones. *J. Org. Chem.*, 1979, 44(23), 4151-4155. DOI: 10.1021/jo01337a029.
9. Mloston G., Urbaniak K., Urbaniak P., Marko A., Linden A., Heimgartner H. First thia-Diels–Alder reactions of thiochalcones with 1,4-quinones. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, 14(1), 1834-1839. DOI: 10.3762/bjoc.14.156.
10. Neese F. The ORCA program system. *WIREs Comput. Molec. Sci.*, 2012, 2(1), 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81.
11. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.*, 2020, 152, 224108. DOI: 10.1063/5.0004608.



12. Neese F. Software update: The ORCA program system – Version 6.0. *WIREs Comput. Molec. Sci.*, 2025, 15(2). e70019. DOI: 10.1002/wcms.70019.
13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18), 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
14. Ernzerhof, M. Scuseria G.E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(11), 5029. DOI: 10.1063/1.478401.
15. Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Neugebauer H., Spicher S., Bannwarth C., Grimme S.A. Generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *J. Chem. Phys.*, 2019, 150(15), 154122. DOI: 10.1063/1.5090222.
16. Caldeweyher E., Mewes J.M., Ehlert S., Grimme S. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22(16), 8499-8512. DOI: 10.1039/D0CP00502A.
17. Weigend, F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7(18), 3297-3305. DOI: 10.1039/B508541A.
18. Rappoport, D., Furche F. Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations. *J. Chem. Phys.*, 2010, 133, 134105. DOI: 10.1063/1.3484283.
19. Rappoport, D. Property-optimized Gaussian basis sets for lanthanides. *J. Chem. Phys.*, 2021, 155(12), 124102. DOI: 10.1063/5.0065611.
20. Neese, F., Kossmann S. Efficient Structure Optimization with Second-Order Many-Body Perturbation Theory: The RIJCOSX-MP2 Method. *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, 6(8), 2325-2338. DOI: 10.1021/ct100199k.
21. Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8(9), 1057-1065. DOI: 10.1039/b515623h.
22. Goldaeva K.V. Molecular docking in medicine. Literature review. *JBG*, 2024, 4(26), 1-14. DOI: 10.60797/jbg.2024.26.6 (in Russian).
23. Agu P.C., Afiukwa C.A., Orji O.U. Molecular docking as a tool for the discovery of molecular targets of nutraceuticals in diseases management. *Sci. Rep.*, 2023, 13(1), 13398. DOI: 10.1038/s41598-023-40160-2.
24. Aghajani J., Farnia P. Molecular Dynamic Simulations and Molecular Docking as a Potential Way for Designed New Inhibitor Drug without Resistance. *Tanaffos*, 2022, 21(1), 1-14.
25. Tessaro F., Scapozza L. How 'Protein-Docking' Translates into the New Emerging Field of Docking Small Molecules to Nucleic Acids? *Molecules*, 2020, 25(12), 2749. DOI: 10.3390/molecules25122749.
26. Bender B.J., Gahbauer S., Luttens A. A practical guide to large-scale docking. *Nat. Protoc.*, 2021, 16(10), 4799-4832. DOI: 10.1038/s41596-021-00597-z.
27. Meli R., Morris G.M., Biggin P.C. Scoring Functions for Protein-Ligand Binding Affinity Prediction using Structure-Based Deep Learning: A Review. *Front. bioinform.*, 2022, 2, 885983. DOI: 10.3389/fbinf.2022.885983.
28. Ong J., Kerr D.I. Clinical Potential of GABAB Receptor Modulators. *CNS Drug Rev.*, 2005, 11(3), 317-334. DOI: 10.1111/j.1527-3458.2005.tb00049.x.
29. Hvastkovs E.G., Rusling J.F. Modern Approaches to Chemical Toxicity Screening. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2017, 3(1), 18-22. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.03.013.
30. Eberhardt J., Santos-Martins D., Tillack A.F., Forli S. AutoDock Vina 1.2.0: New Docking Methods, Expanded Force Field, and Python Bindings. *J. Chem. Inf. Model.*, 2021, 61(8), 3891-3898. DOI: 10.1021/acs.jcim.1c00203.
31. Trott O., Olson A.J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *J. Comput. Chem.*, 2010, 31(2), 455-461. DOI: 10.1002/jcc.21334.
32. Banerjee P., Kemmler E., Dunkel M., Preissner R. ProTox 3.0: a webserver for the prediction of toxicity of chemicals. *NAR*, 2024, 52(1), 513-520. DOI: 10.1093/nar/gkae303.
33. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2014, 50(3), 444-457. DOI:10.1007/s10593-014-1496-1.



34. **Seok C., Baek M., Steinegger M., Park H., Lee G.R., Won J.** Accurate protein structure prediction: what comes next? *Bio Design*, 2021, 9(3), 47-50. DOI: 10.34184/kssb.2021.9.3.47.
35. **Shin W.H., Lee G.R., Heo L., Lee H., Seok C.** Prediction of Protein Structure and Interaction by GALAXY protein modeling programs. *Bio Design*, 2014, 2(1), 1-11.
36. **Ko J., Park H., Heo L., Seok C.** Galaxy WEB server for protein structure prediction and refinement. *Nucleic Acids Res.* 2012, 40(1), 294-297. DOI: 10.1093/nar/gks493.
37. **Meng E.C., Polacco B.J., Babbitt P.C.** Superfamily active site templates. *PROTEINS*, 2004, 55(4), 962-976. DOI: 10.1002/prot.20099.
38. **Becker G., Berger V., Domschke G.** Organicum: Practicum in organ. Chemistry in 2 volumes. Moscow : Mir, 1979, 992 p. (in Russian).
39. **Cava M.P., Levinson M.I.** Thionation reactions of Lawesson's reagents. *Tetrahedron*, 1985, 41(22), 5061-5087.
40. **Pryanishnikov N.D.** Practicum on organic chemistry. Moscow: State Scientific and Technical Publishing House of Chemical Literature, 1956, 244 p. (in Russian).

*Received 29.01.2026*

*Approved after reviewing 26.02.2026*

*Accepted 16.03.2026*



Scientific article

UDC 675.043.84+66.092-977

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-136-146

## THE EFFECT OF SOLID CARBON RESIDUE FROM TYRE PYROLYSIS ON THE PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON BUTADIENE-NITRILE RUBBERS

M.I. Markin, M.E. Solovyov, V.V. Solovyov

Markin Maxim Igorevich, Postgraduate Student; Solovyov Mikhail Evgenyevich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor; Solovyov Vladimir Valentinovich, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

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

**Keywords:** pigment, iron oxide, waste, pigment properties

**Abstract.** The paper presents a comprehensive study of feasibility and effectiveness of using solid carbon residue (pyrolysate), obtained through the low-temperature pyrolysis of worn car tyres, as a functional filler in rubber compound formulations based on butadiene-nitrile rubbers (BNK) of the BNKS-18AMN and BNKS-28AMN grades. The issues of polymer waste disposal and search for cost-effective alternatives to traditional grades of carbon black produced from fossil raw materials provide the relevance of the research. It examines the physicochemical properties of pyrolytic carbon, including its particle size distribution and surface activity. Using vibroreometry (MDR-2000), equilibrium swelling, and physical-mechanical testing, a comparative analysis was conducted of the vulcanization kinetics and properties of vulcanisates containing pyrolysate, compared with reference compounds filled with P 803 carbon black, kaolin, and chalk. Pyrolysate specific surface chemistry and high ash content (including zinc oxide and sulphides) affect significantly on the induction period and the rate of vulcanisation, acting as a filler and as a secondary activator of the cross-linking process. Therefore, the optimisation of dispersion and vulcanising group provide an effective replacement of low-activity fillers and partially replace semi-active carbon black without any significant deterioration in the performance characteristics of the rubbers. The research offers prospects for the development of resource-saving technologies in the manufacture of rubber products.

### For citation:

Markin M.I., Solovyov M.E., Solovyov V.V. The effect of solid carbon residue from tyre pyrolysis on the properties of elastomeric compositions based on butadiene-nitrile rubbers // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 1. P. 136-146. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Introduction

The growing amount of waste from polymer materials – and, in particular, worn-out car tyres – is one of the most serious challenges facing modern civilisation. It affects both the environmental and economic aspects of sustainable development. Car tyres are complex, multi-component composite products based on a cross-linked (vulcanised) polymer matrix.



The three-dimensional spatial network formed by strong sulphur bonds (mono-, di- and polysulphide) confers unique elastic and mechanical properties, thermal stability, and chemical resistance on the material. However, these make the tyres extremely resistant to natural biological degradation and environment [1–3].

Under natural conditions, the degradation period for tyre rubber can exceed a century; as a result, landfill sites for such waste become sources of increased fire risk and infectious diseases. Furthermore, the disposal of tyres constitutes a wasteful use of the valuable hydrocarbon resources expended in their production. In this context, recycling minimises environmental damage and serves a source of secondary raw materials – ‘urban mining’ [4, 5].

Among the existing methods of waste treatment (recycling, mechanical crushing into fines, incineration with energy recovery, and regeneration), pyrolysis – the process of thermal decomposition of organic compounds in an oxygen-free environment – takes a special place. It allows the material to be returned to the chemical cycle by breaking down the polymer chain into low-molecular-weight fractions: pyrolysis gas (a mixture of  $H_2$ ,  $CH_4$ , etc.), a liquid fraction (a mixture of hydrocarbons, analogous to synthetic oil), and a solid carbon residue (char or pyrolytic carbon black –  $CB_p$ ) [6, 7]. This solid residue is of greatest interest to the rubber industry. It has the potential to close the carbon cycle by being reintroduced into the production of new rubber compounds.

The tyre pyrolysis process is a complex series of parallel and sequential radical reactions involving decomposition, isomerisation, cyclisation, and carbonisation. The chemical composition and structure of the resulting solid residue depend on the temperature regime and the heating rate [1, 2, 8].

When rubber is heated above 300 °C, thermal dissociation of the S–S and C–S bonds begins. The energy of these bonds (approximately 270 kJ/mol) is lower than that of the C–C bonds in the main chain (approximately 350 kJ/mol). It destroys the vulcanization structure and leads to the degradation of the macromolecules in natural (NK) and synthetic rubbers. There are two main temperature ranges used for the pyrolysis of worn tyres: low-temperature pyrolysis (450–550 °C) – the rubber matrix undergoes its main decomposition; medium- and high-temperature pyrolysis (>600 °C). The rise of temperature intensifies the processes of secondary cracking and gasification of carbonaceous deposits. This results in the cleaning of the pore surfaces and increasing in the specific surface area of the solid residue. However, graphitisation of the structure may occur, reducing the surface activity of the material [2, 6].

The solid carbon residue from rubber pyrolysis ( $CB_p$ ) differs fundamentally from conventional industrial carbon black. Industrial carbon black is synthesised ‘from zero’ from gaseous or liquid feedstocks via incomplete combustion (the ‘bottom-up’ method).  $CB_p$  is a composite consisting of primary carbon black aggregates, initially incorporated into tyre rubbers, modified by carbonaceous rubber decomposition products and enriched with inorganic components (ash) [4, 7, 9].

The ash content makes up 10–20% of the mass of  $CB_p$ , with a key role in its performance as a filler. The main components of the ash are zinc oxide (ZnO) and zinc sulphide (ZnS). They are formed as a result of the transformation of vulcanisation accelerators, as well as silicon dioxide ( $SiO_2$ ), and calcium compounds. The presence of these chemically active compounds on the surface of carbon particles forms a specific ‘surface chemistry’ capable of influencing the



kinetics of sulphur vulcanisation, accelerating or slowing down the cross-linking reactions depending on the conditions [10, 11].

Among the various types of synthetic rubbers, a distinct group is formed by butadiene-acrylonitrile rubbers (BNR, NBR), which are copolymers of butadiene and acrylonitrile (AN). The presence of polar nitrile groups ( $-C\equiv N$ ) in the macromolecule determines the unique set of properties possessed by BNC vulcanisates: high resistance to aliphatic hydrocarbons (oils, fuels), enhanced adhesion to various substrates, and good physical and mechanical properties [12, 13].

The low activity of  $CB_p$  is tested in rubber compounds for rubber goods. Its formulations include low-activity fillers, typically added in large quantities. The most common elastomeric compounds used in the manufacture of rubber goods are those based on butadiene-nitrile rubbers.

The specific nature of the interaction between fillers and the polymer matrix is determined by the polarity of the matrix. Non-polar rubbers (NK, SKI, SKD, BSK) interaction with the carbon filler is determined primarily by Van der Waals dispersion forces and physical chain entanglement. However, BNK have dipole-dipole interactions and the possibility of hydrogen bonding between functional groups on the filler surface and polar groups of the rubber [12, 13].

When using solid pyrolysis products in a BNC, two competing factors should be considered:

**1. Affinity for carbon surfaces:** The carbon nature of  $CB_p$  ensures compatibility with the hydrophobic regions of the polymer chain (butadiene units).

**2. Effect of ash components:** Polar inorganic inclusions ( $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ) in the pyrolysate may interact specifically with nitrile groups, altering the mixture's rheology and the kinetics of matrix formation.

### Formulation of the research objective

Despite the considerable amount of research into tyre pyrolysis, the practical application of the solid residue in critical rubber compounds remains limited. The main limitations are the instability of the  $CB_p$  composition, high ash content, and the presence of incomplete decomposition products (resins) on the surface. They block active sites and prevent effective interaction with the rubber.

The existing literature data indicate that  $CB_p$  has a contradictory effect on rubber properties: in some cases, a reinforcing effect is observed, similar to that of semi-active carbon black grades; in others there is a sharp decline in strength and elasticity. The effect of pyrolysis products on the vulcanisation kinetics of blends based on polar rubbers, such as BNK. It remains a particularly understudied area as the presence of residual sulphur and zinc oxide in the filler can significantly distort standard cross-linking mechanisms.

The purpose of this study is to systematically investigate the kinetic patterns of vulcanisation and the evolution of the physical and mechanical properties of rubber compounds based on tyre pyrolysis residue (TPR) when traditional fillers (P 803 carbon black, kaolin, and chalk) are partially or completely replaced by solid carbon residue from tyre pyrolysis. Special



attention is paid to analysing the correlations between the filler composition, the vulcanisation parameters, and the macroscopic properties of the material.

## Objects and methods of research

### Characteristics of the raw materials

Industrial grades of Russian-made butadiene-nitrile rubbers are widely used in the rubber industry for the manufacture of oil- and petrol-resistant products. They were selected as the polymer matrix (binder) [12–14]:

**1. BNKS-18AMN:** Synthetic butadiene-acrylonitrile rubber with an acrylonitrile content of 17–20%. It is characterised by high frost resistance (glass transition temperature of approximately  $-50$  to  $-55$  °C) and satisfactory oil resistance. The ‘M’ index indicates softness (low Mooney viscosity); ‘H’ indicates the use of a non-darkening antioxidant 8.

**2. BNKS-28AMN:** Rubber with a natural rubber content of 26–30%. It offers a balanced combination of oil resistance, heat resistance, and elasticity. It is used in the production of general and specialised rubber goods (cuffs, gaskets, sleeves) [15].

Traditional materials were used as reference fillers to compare the effectiveness of the pyrolysate:

• **Technical carbon P 803 (equivalent to ASTM N880/N990)** [16]: A low-activity furnace-grade technical carbon obtained by the thermal oxidation of liquid hydrocarbon feedstock. It is characterised by a low specific surface area ( $12$ – $18$  m<sup>2</sup>/g) and a low structural index (oil absorption of  $60$ – $75$  cm<sup>3</sup>/100 g). It ensures high bulk density and improves the processing properties of the mixtures.

• **Kaolin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O):** A natural aluminosilicate and inert, light-coloured filler reduces the cost of mixtures and increases stiffness.

• **Natural chalk (CaCO<sub>3</sub>):** An inert filler added to reduce costs and control rheological properties.

**Test material (subject of the study):** Solid carbon residue from tyre pyrolysis (hereinafter – pyrolysate or CB<sub>p</sub>). The material was obtained by low-temperature pyrolysis ( $450$ – $500$  °C) of a mixture of worn car tyres in an experimental rotating horizontal cylindrical reactor. In [17], the physicochemical characteristics of the liquid pyrolysis fraction obtained in this reactor were presented. This study investigates the potential for using the solid carbon fraction. Before being added to the rubber compounds, the product underwent preliminary processing: removal of the steel cord, coarse crushing, and subsequent fine grinding in an impact disintegrator to improve dispersion. Table 1 shows the particle size distribution of the pyrolysate, determined by sedimentation turbidimetry using an FSH-4 automatic photosedimentometer (Russia). The average particle size was  $6.7$  μm.

**Table 1.** Dispersion of ground pyrolysate

Equivalent sphere diameter	Mass fraction of particles
Less than 20 μm	87
Less than 10 μm	52
Less than 5 μm	19
Less than 1 μm	1



The chemical composition of the pyrolysate is characterised by a high ash content (12–15%, predominantly ZnO, SiO<sub>2</sub>, Ca and S), the presence of a carbonaceous matrix (80–85%) and residual sulphur (1.5–2.5%) [1, 2, 6].

### Methodology for the preparation of rubber compounds

The rubber compounds were prepared in the laboratory using an Lb 320 160/160 mixer, in accordance with standard mixing procedures for butadiene-nitrile rubbers. The temperature of the rollers was maintained within the range of 30–50 °C to prevent premature vulcanisation (scorching), given the high activity of the natural rubber during mechanical processing [13, 14].

The order of adding the ingredients (mixing mode) was as follows:

1. Rubber plasticisation (formation of a continuous skin on the front roller).
2. Addition of activators (zinc oxide, stearic acid) and dispersants.
3. Additives (carbon black, pyrolysis residue, kaolin, chalk) should be introduced in small batches to ensure even distribution and wetting of the particle surfaces by the rubber.
4. Addition of plasticisers.
5. Addition of the vulcanising group (sulphur, accelerators: Altaks, Kaptaks, DFG, thiuram, etc.) during the final stage of mixing.

After mixing, the rubber compounds were sheeted and left to cure for 24 hours to allow internal stresses to relax before testing.

### Methods for studying vulcanisation kinetics

A range of physicochemical and mechanical analytical methods was used to comprehensively assess the effect of pyrolysate on the properties of elastomeric composites [10, 14, 18].

Key method for study the kinetics of vulcanisation was vibroreometry [19] on a rotorless rheometer MDR-2000 (Moving Die Rheometer). The principle of operation is based on measuring the torque required to maintain harmonic vibrations of the lower half-form containing the sample at a specified temperature and frequency. However, the upper half-form remains stationary and is fitted with a torque sensor.

During the test, rheometric curves (the relationship between torque  $S'$  and time  $t$ ) were recorded. It allows us to determine the following critical process parameters:

- $M_L$  (minimum torque, N·m). Indicates the viscosity of the rubber compound at the test temperature prior to the onset of vulcanisation. This indirectly indicates the extent of physical interaction between the rubber and the filler, as well as the processability of the mixture.

- $M_H$  (maximum torque, N·m). It is proportional to the shear modulus of a fully cross-linked vulcanised product. It serves as a measure of the density of cross-links and the stiffness of the material.

- $\Delta M = M_H - M_L$ . A difference in torque that correlates with the chemical density of the vulcanisation matrix.

- $t_{s1}/t_{s2}$  (start time of sub-vulcanisation). The time taken for the torque to increase by 1 or 2 units relative to  $M_L$ . It determines the induction period of the reaction and the workability of the mixture (the time until premature setting begins).

- $t_{90}$  (optimal vulcanisation time). The time to reach 90% of maximum vulcanisation ( $M_{90} = M_L + 0.9(M_H - M_L)$ ). This is the key technical parameter for determining the vulcanisation conditions for the products.



- Vulcanisation rate ( $R_v$ ). It is defined as the tangent of tangent line angle inclination to the rheometric curve on a linear section of the main curing period (Cure Rate Index, CRI).

The kinetic analysis was performed in an isothermal regime at temperatures of 143 °C, 150 °C, 160 °C and 170 °C. It enabled the activation energy of the vulcanisation process ( $E_a$ ) to be calculated using the Arrhenius equation.

To assess the structural parameters of the vulcanised network (cross-linking density), the equilibrium swelling method was used in a thermodynamically favourable solvent (toluene). The theoretical basis of the method is the Flory-Renner equation. It relates the degree of polymer swelling to the density of the network nodes [10, 14, 18].

The following parameters were determined:

- Mass fraction of the sol fraction ( $S$ ). The proportion of uncross-linked polymer that can be extracted with a solvent.
- Equilibrium swelling degree ( $Q_\infty$ ). The maximum amount of solvent absorbed by the sample.
- The volume fraction of rubber in the swollen gel ( $V_r$ ).
- The average molecular weight of the chain segment between the network nodes ( $M_c$ ), calculated using the formula:

$$M_c = \frac{-\rho_p V_s \left( V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2} \quad (1)$$

where  $\rho_p$  is polymer density,  $V_s$  is molar volume of the solvent,  $\chi$  is Huggins 'polymer-solvent' interaction parameter.

This method makes it possible to distinguish between the contributions of physical interactions (interactions, adsorption on the support) and chemical cross-links to the overall structure of the material.

### Methods for investigating the physical and mechanical properties of rubbers

This paper presents a standard set of tests used to evaluate the elastic-deformation, strength, and special properties of technical rubbers based on butadiene-nitrile rubbers [20, 21]. Table 1 presents the methods used to investigate the physical and mechanical properties of rubbers, their main characteristics, and application. The rubber compounds, vulcanised at an optimum temperature of 151 °C using standard methods [22–24], were subjected to testing.

### Study results

The experimental programme involved a systematic assessment of the effectiveness of replacing traditional P 803 carbon black fillers with solid carbon residue (pyrolysate) in various BNK-based formulations.

The first series of experiments investigated a base formulation based on BNKS-18 AMN rubber, designed for critical rubber products operating under fairly hard conditions. The control mixture contained 103 parts by weight of P 803 technical carbon per 100 parts by



weight of rubber. The effect of partially replacing the P 803 technical carbon with pyrolysate was evaluated.

Upon the addition of the pyrolysate, the following trends were observed in the changes to the rheometric characteristics.

As the proportion of pyrolysate increased, a slight change in the mixture's viscosity was observed. At a 50% replacement level, an increase in the  $\Delta M$  index and the maximum vulcanisation rate ( $R_t$ ) was defined. This indicates an improvement in cross-linking efficiency. The reason for this effect is the chemical composition of the ash fraction of the pyrolysate. The ash contains a significant amount of zinc oxide (ZnO) and residual sulphur migrating into the rubber matrix and acting as additional activators and cross-linking agents. It enhances the action of the main vulcanising group [1, 10, 11]. At the same time, a reduction in the onset time of sub-vulcanisation was observed. This confirms the hypothesis regarding the catalytic activity of impurities in the pyrolysate. The presence of unreacted residues of accelerators and active sites on the surface of  $CB_p$  reduces the activation energy for the onset of the sulphur addition reaction. It is a critical factor for the processing technology. It increases the risk of scorching (premature vulcanisation). According to swelling degree studies, rubbers with the solid carbon residue from tyre pyrolysis (a secondary product content of approximately 30 wt.% or ~25% of the total filler content) are characterised by a degree of chemical cross-linking at the reference level.

The results of physical and mechanical tests on vulcanised compounds (Table 2) show that pyrolysate is not an equivalent substitute for P 803 carbon black. It is partially substituted; a decrease in the stress at 100% elongation; the tensile strength is observed. At the same time, other parameters, such as relative elongation at break, tear resistance, hardness and rebound elasticity, change insignificantly according to statistical analysis. Therefore, they meet the standards for stress and strength. Moreover, the introduction of pyrolysate as a partial substitute for P 803 provides the retention of the property profile by utilising the synergistic effect of the ash components with the main vulcanising system.

**Table 2.** Physical and mechanical properties of rubber compounds based on BNKS-18 AMN rubber

Indicator	Average value and coefficient of variation	Ratio of technical carbon P 803 to carbon residue, % by mass		
		120 : 0	112.5 : 7.5	105 : 15
Relative stress at 100% elongation $f_{100}$	Average, MPa	7.56	6.99	4.16
	$K_s$ , %	3.04	4.01	3.04
Relative tensile strength $f_p$	Average, MPa	10.12	8.64	7.17
	$K_s$ , %	2.01	2.10	2.01
Relative elongation at break $\varepsilon_p$	Average, %	162	140	218
	$K_s$ , %	8.05	5.05	8.05
Tensile strength $B$	Average, kN/m	19.5	15.2	23.1
	$K_s$ , %	14.5	3.5	15.1
Shore hardness	Average, rel. units	72.4	74.1	70.9
	$K_s$ , %	1.3	1.4	3.7
Rebound elasticity	Average, %	34.5	34.8	31.3
	$K_s$ , %	7.9	7.8	6.6



In the next series of experiments, the possibility of partially replacing P 803 technocarbon in the mixture with the more polar BNKS-28AMN rubber was investigated. The following data were obtained (Table 3).

**Table 3.** Physical and mechanical properties of rubber compounds based on BNKS-28 AMN rubber

Indicator	Average value and coefficient of variation	Ratio of technical carbon P 803 to carbon residue, % by mass		
		103 : 0	97 : 6	90 : 13
Relative stress at 100% elongation $f_{100}$	Average, MPa	0.96	1.17	1.21
	$K_{\sigma}$ , %	4.5	3.4	2.6
Relative tensile strength $f_p$	Average, MPa	4.96	4.92	4.72
	$K_{\sigma}$ , %	3.3	7.3	3.9
Relative elongation at break $\varepsilon_p$	Average, %	504	473	441
	$K_{\sigma}$ , %	4.7	5.2	5.4
Relative residual elongation	Average, kN/m	20.6	10.7	11.8
	$K_{\sigma}$ , %	2.2	4.5	2.1

Therefore, use of pyrolysate in rubbers based on more polar rubber is more effective. An increase in the tensile strength at 100% elongation and a decrease in the residual elongation are observed. The relative elongation at break decreases slightly and agrees with the standard limits. According to statistical analysis, parameters have changed insignificantly. Furthermore, compounds under study contain carbon black, chalk, and kaolin. These can be partially replaced without any significant change in the physical and mechanical properties.

Vulcanised compounds with the chalk replaced by pyrolysate demonstrated higher hardness and elastic modulus values maintaining an acceptable level of strength. Pyrolysate can effectively replace mineral fillers, acting as a semi-reinforcing agent rather than merely an inert diluent. However, to implement such a substitution in practice, a significant adjustment to the vulcanising system (reducing the content of sulphur and accelerators) is required to prevent under-vulcanisation.

### Discussion of study results

The experimental data obtained clearly indicate that the solid product of tyre pyrolysis is not an inert component. Its effect on the kinetics of vulcanisation can be described by a 'dual-action' mechanism:

1. During pyrolysis, part of the sulphur bound in the sulphide bridges of tyre rubber is not removed as  $H_2S$  or mercaptans. It remains in the structure of the solid residue as inorganic sulphides (ZnS) or sulphur chemically bound to carbon. Under re-vulcanisation conditions at temperatures of 150–160 °C, sulphur can undergo exchange reactions and participate in the formation of new cross-links.

2. A high ZnO content (up to 4–5% by mass of the pyrolysate) plays a critical role. In the classical mechanism of sulphur vulcanisation, zinc oxide reacts with stearic acid to form zinc stearate. Otherwise, they then form active complexes with the accelerator and sulphur. The introduction of pyrolysate effectively increases the concentration of the activator in the system. Furthermore, as the ZnO in the pyrolysate is distributed at the molecular level or in the form of



nanoparticles within the carbon matrix. Its reactivity may be higher than that of crystalline ZnO introduced separately.

These factors explain the observed reduction in the  $t_{91}$  time and the increase in the vulcanisation rate. To describe the kinetics of the process, autocatalytic models of the Kamal-Surur type are used. The rate constants depend on the concentration of the pyrolysate as a source of catalytic sites.

The reduction in strength properties when replacing P803 carbon black with pyrolysate is due to several physicochemical factors:

1. Sedimentation analysis and electron microscopy data show that pyrolysate particles have a wide range of sizes, including fractions larger than 10–40  $\mu\text{m}$ . In rubber, such large agglomerates act not as reinforcing fillers but as stress concentrators (structural defects), initiating crack growth during deformation. For effective reinforcement, the particle size must be comparable to that of carbon black (<100 nm for aggregates).

2. The surface of pyrolytic carbon is often covered by a layer of amorphous carbon (coke) formed during the decomposition of the oil and additives. This layer blocks the active functional groups (hydroxyl, carbonyl) for interaction with the polar nitrile groups of the BNK. The absence of strong interphase interaction leads to delamination of the matrix from the filler under load (de-wetting effect), which reduces strength.

3. High surface polarity, caused by ash ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), may prevent the carbon part of the matrix from being wetted by the non-polar segments of the rubber. Although, for BNK this effect is less significant due to the polymer's inherent polarity.

Based on the patterns identified, the following steps are required to transform the pyrolysate from a cheap filler (diluent) into a functional component:

- Use of jet mills or wet grinding to break down agglomerates to the submicron level.
- Acid treatment ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) to remove excess ash. This will expose the carbon surface, increase the specific surface area (BET), and raise the content of active oxygen groups
- When using raw pyrolysate, the dosage of the main vulcanising group (sulphur and accelerators) should be reduced in terms of the pyrolysate's 'internal reserve'; vulcanisation retarders (PVI) should be introduced to control the induction period.

## Conclusion

The study conducted concludes the following:

Pyrolysate can be used as an effective substitute for low-activity mineral fillers (chalk, kaolin) and as a partial substitute for semi-active carbon black (P 803) in dosages of up to 20% by mass without any significant loss of the performance properties of oil- and petrol-resistant rubbers. The use of pyrolysate is more effective in rubbers based on nitrile-rich rubbers.

The introduction of pyrolysate significantly alters the vulcanisation kinetics, acting as a secondary activator. The results in a reduction in the induction period and an increase in the cross-linking rate necessitates the adjustment of the vulcanising group composition (reducing the content of accelerators, introducing sub-vulcanisation inhibitors).



At low loading levels, the pyrolysate promotes the formation of a dense vulcanisation network due to the participation of its own active components (S, ZnO).

For industrial implementation, preliminary preparation of the pyrolysate is required. It includes fine grinding to remove fractions that act as stress concentrators.

Overall, the use of solid pyrolysis products in natural rubber-based compounds is a promising area. It enables the implementation of circular economy principles, reduces production costs, and addresses the issue of tyre waste disposal.

## References

1. **Azikhonov S.S., Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Gorina V.Z., Bogomolov A.R.** Pyrolysis of rubber crumbs obtained from large-sized lorries' tyres. *ZhPKh*, 2022, 95(6), 787–802. DOI: 10.31857/S0044461822060123 (in Russian).
2. **Zakaryan, E.M., Maksimov, A.L.** Pyrolysis of polyamide-containing materials. Process characteristics and composition of reaction products (review). *ZhPKh*, 2022, 95(7), 811–844. DOI: 10.31857/S0044461822070015 (in Russian).
3. **Zakaryan, E.M., Maksimov, A.L.** Pyrolysis of tyres. Process characteristics and composition of reaction products (review). *ZhPKh*, 2021, 94(10–11), 1226–1264. DOI: 10.31857/S0044461821100017 (in Russian).
4. **Banala D., Sabri Y., Roy Choudhury N., Parthasarathy R.** Sustainable Valorisation of End-of-Life Tyres Through Pyrolysis-Derived Recovered Carbon Black in Polymer Composites. *Polymers*, 2025, 17(20), 2771. DOI: 10.3390/polym17202771.
5. Bridgestone Corporation, Michelin Group. Bridgestone and Michelin Publish recovered carbon black (rCB) joint technical white paper, 2023.
6. **Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Tarkhanova I.G., Kononov A.V.** Processing of solid pyrolysis residues from car tyres. *TPU Bulletin. Georesource Engineering*, 2023, 334(8), 79–90. DOI: 10.18799/24131830/2023/8/4017 (in Russian).
7. **Silva C.M., Maganinho C., Mendes A., Rocha J., Portugal I., Silva C.M.** Recovered carbon black: A comprehensive review of activation, demineralization, and incorporation in rubber matrices. *Carbon Resour. Convers.*, 2026, 9(1), 100334. DOI: 10.1016/j.crccon.2025.100334 (in Russian).
8. **Koshelev M.M., Ulyanov V.V., Kharchuk S.E.** Studies of the fractional composition of liquid products from the pyrolysis of solid organic waste in liquid lead. *Theoretical Foundations of Chemical Technology*, 2021, 55(4), 489–495. DOI: 10.31857/S004035712103009X.
9. **Bogdahn S., Koch E., Katrakova-Krüger D., Malek C.** Application of recovered Carbon Black (rCB) by Waste Tire Pyrolysis as an Alternative Filler in Elastomer Products. *Adv. Mat. Sustain. Manuf.*, 2025, 2(2), 10008. DOI: 10.70322/amsm.2025.10008.
10. **Jovičić M., Bera O., Stojanov S., Pavličević J., Govedarica D., Bobinac I., Hollo B.B.** Effects of recycled carbon black generated from waste rubber on the curing process and properties of new natural rubber composites. *Polym. Bull.*, 2023, 80(5), 5047–5069. DOI: 10.1007/s00289-022-04307-x.
11. **Labaj I., Vrškova J., Kopal I., Dubec A., Ondrušová D.** Innovative Carbon Black Replacement in Rubber Compound: Impact of Pyrolytic Carbon Black and Energy-Gypsum By-Products on Vulcanization and Properties. *Polymers*, 2025, 17(22), 3080. DOI: 10.3390/polym17223080.
12. **Koltsov N.I., Kosyanov P.M.** Investigation of the properties of rubber based on butadiene-nitrile and halogenated rubbers. *Butlerovskie Soobshcheniya*, 2023, 74(4), 77–80. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-77 (in Russian).
13. **Khoroshavina, Yu.V., Zabelina, A.N., Glushak, M.I., Ramsh, A.S., Kurlyand, S.K.** Investigation of modifications in the cluster structures of butadien-nitrile rubbers and their vulcanisates using dielectric spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 2021, 95(12), 1876–1881. DOI: 10.31857/S0044453721120116 (in Russian).



14. **Cherezova E.N., Galikhanov M.F., Karaseva Yu.S., Nakyp A.M.** The effect of the composition of rubbers filled with carboxymethylcellulose on their properties. *ZhPKh*, 2023, 96(4), 391–396. DOI: 10.31857/S0044461823040096 (in Russian).
15. **Trusov K.I., Osipenok E.M., Yusevich A.I.** The effect of thermal treatment of heavy pyrolysis resin on the yield and quality of naphthalene. *ZhPKh*, 2022, 95(5), 646–655. DOI: 10.31857/S0044461822050115 (in Russian).
16. GOST 7885-86. Technical carbon for rubber production. Technical specifications. – Effective from 1 January 1987. – Moscow: Standardinform, 2007 (in Russian).
17. **Solovyev M.E., Kablov V.F., Baldaev S.L., Fedorova M.O.** Modelling of rubber thermal degradation kinetics during the pyrolysis of rubber waste // *From Chemistry towards Technology Step-by-Step*. 2023, 4(1), 70–85. DOI: 10.52957/27821900\_2023\_01\_70 (in Russian).
18. **Shadrinov N.V., Khaldeeva A.R., Fedorov A.L., Kondakov M.N., Sokolova M.D.** The effect of the vulcanisation system on the structure and properties of polymer-elastomer composite materials. *High-Molecular-Weight Compounds. Series A*, 2023, 65(5), 374–383. DOI: 10.31857/S2308112023600096 (in Russian).
19. GOST R 54547-2011. Rubber compounds. Determination of vulcanisation characteristics using non-rotary rheometers. – Issued 2013-07-01. – Moscow: Standardinform, 2012 (in Russian).
20. **El Zayat M.M., Yousif N.M., El-Basheer T.M., Mounir R.** Synergistic influence of carbon black and montmorillonite nano clay on mechanical, electrical, and acoustic properties of nitrile butadiene rubber nanocomposites via gamma radiation. *Radiochim. Acta*, 2025, 113(9), 725–737. DOI: 10.1515/ract-2024-0367.
21. **Yu S., Tang Z., Wang D., Wu S., Chen F., Guo B., Zhang L.** Reviving recovered carbon black as a reinforcement for natural rubber by utilizing acylhydrazine-functionalized polysulfide as an intelligent interfacial modifier. *Polym. Chem.*, 2025, 16, 1949–1960. DOI: 10.1039/D5PY00111K.
22. GOST 270-75. Rubber. Method for determining tensile strength properties. – Issued 1977-01-01. – Moscow: IPK Publishing House of Standards, 2002 (in Russian).
23. GOST 263-75. Rubber. Method for determining Shore A hardness. – Issued 1977-01-01. – Moscow: Standards Publishing House, 1989 (in Russian).
24. GOST 9.030-74. Unified system for protection against corrosion and ageing. Rubbers. Test methods for resistance to the effects of liquid aggressive media in the unloaded state. – Issued 1 July 1975. – Moscow: Standards Publishing House, 1975 (in Russian).
25. **Solovyov M.E., Solovyov E.M.** Russian Federation Patent No. 2608893, 2017.
26. **Solovyov M.E., Andropov V.A., Solovyov E.M.** Russian Federation Patent No. 166453, B29B 17/00, 2016.
27. **Solovyov M.E., Solovyov E.M., Nikolaev S.V., Durosov S.M.** Russian Federation Patent No. 2592905 B02C 4/02, 2016.

Received 25.02.2026

Approved after reviewing 14.03.2026

Accepted 18.03.2026



Scientific article

UDC 66.045

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-147-156

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE EFFICIENCY OF RECUPERATIVE HEAT EXCHANGERS

V. K. Leontiev, O. N. Korableva

Valery Konstantinovich Leontiev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Olga Nikolaevna Korableva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

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

**Keywords:**  
heat exchangers,  
thermodynamic  
efficiency, heat transfer,  
direct flow, counter-  
flow, heat balance

**Abstract.** The paper discusses the efficiency of recuperative heat exchangers. Thermodynamic efficiency has been selected as the measure of efficiency for recuperative heat exchangers. The authors present diagrams of experimental setups designed to investigate energy utilisation efficiency for various heat transfer agents flow patterns in 'tube-in-tube' and shell-and-tube heat exchangers. A methodology and procedure for determining the thermodynamic efficiency of heat exchangers are presented. The authors found that, in a counter-flow configuration, the thermodynamic efficiency is 5–10% higher than in a direct-flow one. At the specified heat transfer fluid flow rates, the thermodynamic efficiency of a tube-in-tube heat exchanger is 25–30% higher than that of a shell-and-tube. The experimental data obtained will subsequently enable the appropriate selection of heat exchanger type and the rational design of heat transfer agent flow patterns. It depends on the specific operating conditions of the heat exchanger, thereby significantly improving process efficiency.

### For citation:

Leontiev, V.K., Korableva, O.N. Experimental determination of the efficiency of recuperative heat exchangers // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 1. P. 147-156. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Introduction

Energy saving is a key factor in the country's economic development [1]. The issues of increasing energy efficiency and reducing energy consumption in manufacturing are a priority, as technological processes and operations in the oil refining, petrochemical, chemical, food, pharmaceutical, microbiological and metallurgical sectors are characterised by high energy consumption. To assess energy efficiency, it is necessary to have reliable indicators that can be used to compare actual results with the maximum potential for energy savings. In recuperative heat exchangers, heat transfer from the hot medium to the cold medium occurs across a partition wall. Moreover, it is a complex process due to a number of factors [1, 2]. Accurate calculation and assessment of the energy efficiency of heat exchangers are crucial for optimising production processes and reducing operating costs. Recently, the exergetic method of thermodynamic analysis has become widely used in the assessment of heat transfer efficiency.



It enables a more in-depth analysis of the process, improves understanding of the underlying mechanisms, and reduces the costs of heat transfer agents. The exergetic efficiency of a shell-and-tube heat exchanger, as determined by this method, makes it possible to analyse the qualitative aspects of the process of converting heat into energy, identify its causes, calculate losses in thermal efficiency, and propose ways of eliminating them, thereby improving the efficiency of the device [3].

For many years, experimental research has been conducted in the research laboratories of the Department of Chemical Engineering Processes and Equipment at Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia on spray apparatus and gas-liquid reactors utilising ejection gas dispersion. In experimental systems, during studies of hydrodynamics and mass transfer in gas-liquid reactors with gas-liquid ejection dispersion, the liquid was circulated repeatedly through the nozzle bypass line and ejectors by pumps [4, 5]. Indeed, during the process it was heated to high temperatures. Therefore, a heat exchanger (shell-and-tube or 'tube-in-tube') was installed on the recirculation line to cool the fluid. The choice of heat exchanger was based on the heat exchanger currently available in the laboratory.

The purpose of this study is to determine experimentally the thermodynamic efficiency of heat exchangers (shell-and-tube and 'tube-in-tube' types), and compare the two main heat transfer agents flow patterns: direct flow and counter-flow.

### Main body

Heat exchangers in chemical and oil refining plants make up about 40% of the total weight of equipment, due to the need to supply or remove heat from the process [6].

The nature of the temperature changes in the heat transfer fluids across the surface of the recuperative heat exchanger depends on their flow pattern. The simplest flow configurations are: direct flow and counter-flow (Fig. 1).

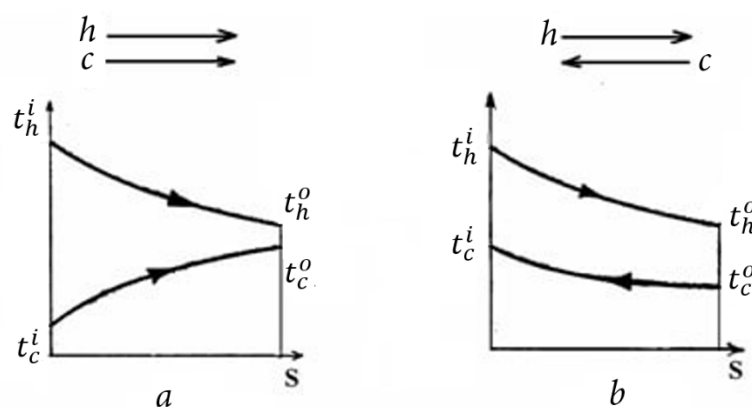


Fig. 1. Heat transfer fluid agent patterns: a – direct flow pattern, b – counter-flow pattern

The efficiency of a heat exchanger is determined by a number of factors, including the design of the unit itself, the flow pattern of the heat transfer agents, and the operating conditions. Selecting the optimal heat exchanger design is a complex task. It is resolved by conducting a technical and economic comparison of several unit sizes in relation to the specified conditions or on the basis of optimisation criteria [1, 7].



The heat transfer fluid flow rates are denoted as follows: cold  $G_c$  (kg/s) and hot  $G_h$  (kg/s). The temperature of the heat transfer fluids changes from the initial temperature (index  $i$ ) to the final temperature (index  $o$ ) as a result of heat exchange.

Heat balance of the apparatus:

$$G_c c_c t_c^i + G_h c_h t_h^i = G_c c_c t_c^o + G_h c_h t_h^o + Q_{loss},$$

where  $Q_{loss}$  is the heat loss to the environment, W;

$t_c^i, t_h^i, t_c^o, t_h^o$  is the temperature of the cold and hot heat transfer fluid at the inlet and outlet of the heat exchanger, respectively, °C.

After transforming the equation, we obtain

$$G_h c_h \Delta t_h = G_c c_c \Delta t_c + Q_{loss} \text{ or } Q_h = Q_c + Q_{loss},$$

where  $\Delta t_h = t_h^i - t_h^o$ ,  $\Delta t_c = t_c^o - t_c^i$ .

The last equation shows that the amount of heat released by the hot heat transfer fluid ( $Q_h$ ) is equal to the sum of the heat absorbed by the cold heat transfer fluid ( $Q_c$ ) and the heat lost to the environment ( $Q_{loss}$ ).

In this case  $Q_{loss} = 0$ , we have  $Q_h = Q_c$  and  $G_h c_h \Delta t_h = G_c c_c \Delta t_c$ .

The thermal load of the unit is equal to the amount of heat transferred from the hot to the cold heat transfer fluid:

$$Q = G_c c_c (t_c^o - t_c^i) = G_h c_h (t_h^i - t_h^o).$$

The thermodynamic efficiency of a heat exchanger is the ratio of the amount of heat transferred to the cold fluid in that heat exchanger to the amount of heat transferred in a heat exchanger with an infinitely large heat transfer surface area and the same inlet conditions. The efficiency of a heat exchanger is determined using the formula [1, 3]:

$$E = \frac{t_c^o - t_c^i}{t_h^i - t_h^o}.$$

The operating characteristics and flow patterns (direct flow and counter-flow) of recuperative heat exchangers can be compared in terms of the heat transfer efficiencies achieved:

$$j = \frac{E_{direct}}{E_{counter}}.$$

### ***I. Determination of the thermodynamic efficiency of 'tube-in-tube' heat exchangers***

Fig. 2 shows a diagram of the experimental apparatus. The 'tube-in-tube' heat exchanger is connected to a piping system. Cold water flows through the inter-tube (annular) space in a single direction. Hot water flows through the tube space (inner tube). By opening or closing valves 1–4, direct-flow and counter-flow configurations of the heat transfer fluid flow are achieved. Table 1 presents experimental data. Table 2 presents the properties of the heat transfer fluids at average temperatures of the hot and cold fluids. Table 3 presents the results of calculations to determine the thermodynamic efficiency of the 'pipe-in-pipe' heat exchanger.

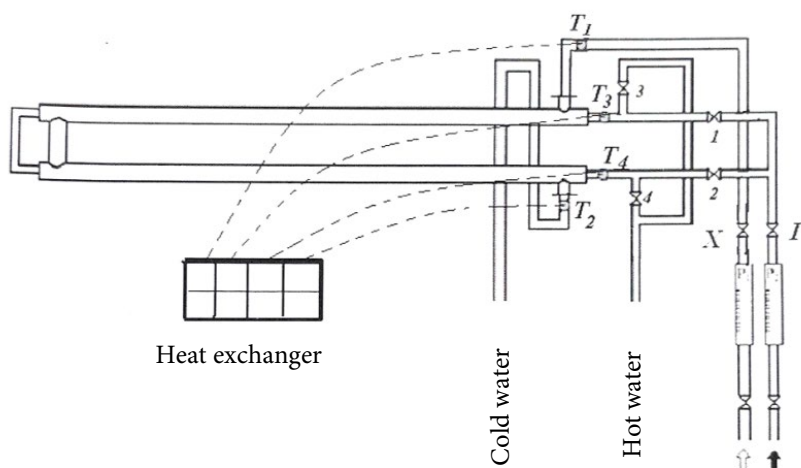


Fig. 2. Schematic diagram of the pilot plant

Thermocouples (T1–T4), connected to a resistance temperature transducer, are used to measure the initial and final temperatures of the heat transfer fluids. The signal from the temperature transducer is fed into the computer programme. Heat transfer fluid flow rates are measured by rotameters P1 and P2. The specific heat capacity of water within the operating temperature range is 4190 J/(kg·K).

Key specifications of the ‘tube-in-tube’ heat exchanger:

Inner pipe diameter  $d_{out} \times \delta_{wall} = 27 \times 3 \text{ mm}$ ;

Outer pipe diameter  $D_{out} \times \delta_{wall} = 48 \times 4 \text{ mm}$ ;

Total length of the heat exchanger  $L = 6 \text{ m}$ ;

Heat transfer surface  $S = 0.452 \text{ m}^2$ ;

Thermal conductivity coefficient  $\lambda_{wall} = 46.5, \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

Table 1. Results of experimental studies to determine the thermodynamic efficiency of a ‘tube-in-tube’ heat exchanger.

Flow diagram for heat transfer agents	Heat transfer agent flow rate, kg/s	$t_h^i$	$t_h^o$	$t_c^i$	$t_c^o$	$t_h^{av}$	$t_c^{av}$	$E$
Direct flow	0.16	66.7	49.3	8.9	29.6	58.00	19.25	0.358
	0.32	66.7	50.4	8.9	27.3	58.30	18.10	0.321
	0.47	66.7	51.5	8.9	25.6	59.10	17.35	0.289
Counter-flow	0.16	66.7	50.2	8.9	31.8	58.40	20.45	0.396
	0.32	66.7	51.0	8.9	28.9	58.85	19.00	0.346
	0.47	66.7	51.8	8.9	26.3	59.25	17.60	0.304

The calculations were performed as follows

a) Velocity of the hot heat transfer agent  $v_h$ , m/s –

$$v_h = \frac{G}{\rho_h \frac{\pi d_{inn}^2}{4}} = \frac{4G}{\rho_h \cdot 3.14 \cdot 0.021^2}$$

b) Velocity of the cold heat transfer agent  $v_c$ , m/s –

$$v_c = \frac{G}{\rho_h \left( \frac{\pi D_{inn}^2}{4} - \frac{\pi d_{out}^2}{4} \right)} = \frac{4G}{\rho_h \cdot 3.14 \cdot (0.04^2 - 0.027^2)}$$



c) the Reynolds number of the hot heat transfer agent,

$$Re = \frac{v_h d_{inn} \rho_h}{\mu_h}$$

**Table 2.** Properties of heat transfer agents

Direction of flow	Heat transfer agent	Average temperature, $t_{av}$	Dynamic viscosity $\mu$ , Pa·s	Density $\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	Thermal conductivity coefficient $\lambda$ , W/m·K	Prandtl's criterion Pr
Direct flow	Hot	58.00	0.4832	983.9	0.5609	3.61
		58.30	0.4810	983.8	0.5612	3.59
		59.10	0.4752	983.4	0.5620	3.54
	Cold	19.25	1.0238	998.1	0.5186	8.27
		18.10	1.0534	998.2	0.5168	8.54
		17.35	1.0736	998.3	0.5156	8.72
Counter-flow	Hot	58.43	0.4801	983.7	0.5613	3.58
		58.85	0.4770	983.5	0.5618	3.56
		59.25	0.4741	983.3	0.5622	3.53
	Cold	20.45	0.9942	997.9	0.5169	8.06
		19.00	1.0300	998.1	0.5182	8.33
		17.60	1.0668	998.2	0.5160	8.66

d) The Reynolds number of the cold heat transfer agent,

$$Re = \frac{v_f d_e \rho_f}{\mu_f}$$

The equivalent diameter of the annular space in a 'tube-in-tube' heat exchanger was:

$$d_e = \frac{4 \left( \frac{\pi D_{inn}^2}{4} - \frac{\pi d_{out}^2}{4} \right)}{\pi D_{inn} + \pi d_{out}} = D_{inn} - d_{out} = 0.04 - 0.0027 = 0.013 \text{ m.}$$

e) Nusselt's criterion Nu [8–10]:

If  $Re < 2320$

$$Nu = 1.55 \left( Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{L} \right)^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_{wall}} \right)^{0.25}$$

If  $2320 < Re < 10000$

$$Nu = 0.008 \cdot Re^{0.9} \cdot Pr^{0.43}$$

If  $Re > 10000$

$$Nu = 0.021 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.43} \left( \frac{Pr}{Pr_{wall}} \right)^{0.25}$$

e) The heat transfer coefficient is calculated using the following equations:

$$\alpha_h = \frac{Nu_h \lambda_h}{d_{inn}}$$



$$\alpha_c = \frac{Nu_c \lambda_c}{d_e}$$

f) Thermal resistance of the wall [9]:

$$\sum r_{wall} = \frac{\delta_{wall}}{\lambda_{wall}} + r_{load1} + r_{load2} = \frac{0.003}{46.5} + 2 \frac{1}{11600} = 0.000237 \frac{m^2 \cdot K}{W},$$

where  $r_{load1}, r_{load2}$  is the thermal resistance on the hot and cold heat transfer agent side, respectively.

g) The heat transfer coefficient is calculated using the following equation:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_h} + \sum r_{wall} + \frac{1}{\alpha_c}}$$

i) The value

$$\frac{K \cdot S}{W} = \frac{K \cdot 0.452 \text{ W}}{G \cdot 4190 \text{ K}}$$

**Table 3.** Results of calculations to determine the thermodynamic efficiency of a ‘tube-in-tube’ heat exchanger.

Heat transfer agent flow rate, kg/s	Velocity of the hot heat transfer agent $v_h$ , m/s	Velocity of the cold heat transfer agent $v_c$ , m/s	The Reynolds number of the hot heat transfer agent $Re_h$	The Reynolds number of the cold heat transfer agent $Re_c$	The Nusselt's number of the hot heat transfer agent $Nu_h$	The Nusselt's number of the cold heat transfer agent $Nu_c$	Heat transfer coefficient of the hot heat transfer agent $\alpha_h$	Heat transfer coefficient of the cold heat transfer agent $\alpha_c$	Heat transfer coefficient K, W/(m <sup>2</sup> ·K)	Parameter $\frac{K \cdot S}{W}$ , W/K	j
0.16	0.470	0.234	20097	2971.4	101.0	26.5	2697.2	1057.3	643.7	0.43399	0.904
0.32	0.940	0.469	40375	5775.8	176.1	48.9	4705.5	1942.9	1037.1	0.34963	0.928
0.47	1.381	0.689	60016	8323.6	240.4	68.5	6433.8	2718.1	1315.2	0.30187	0.951

## II. Determination of the thermodynamic efficiency of a shell-and-tube heat exchanger

The diagram of the experimental apparatus is similar to that of used to study the ‘tube-in-tube’ heat exchanger (Fig. 2). A shell-and-tube heat exchanger has been installed to replace the tube-in-tube heat one. Table 4 presents experimental data. Table 5 presents the properties of the heat transfer fluids at average temperatures of the hot and cold fluids. Table 6 presents the results of calculations to determine the thermodynamic efficiency of the ‘pipe-in-pipe’ heat exchanger.

Key parameters of the shell-and-tube heat exchanger:

Inner pipe diameter  $d_{out} \times \delta_{wall} = 14 \times 2 \text{ mm}$ ;

Housing diameter  $D_h = 200 \text{ mm}$ ;

Total length of the heat exchanger  $L = 0.5 \text{ m}$ ;

Heat transfer surface  $S = 1.34 \text{ m}^2$ ;

Thermal conductivity coefficient  $\lambda_{wall} = 17.5, \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$



**Table 4.** Experimental data from studies on the determination of the thermodynamic efficiency of a shell-and-tube heat exchanger.

Flow diagram for heat transfer agents	Heat transfer agent flow rate, kg/s	$t_h^i$	$t_h^o$	$t_c^i$	$t_c^o$	$t_h^{av}$	$t_c^{av}$	$E$
Direct flow	0.16	66.7	55.8	8.9	23.5	61.25	16.20	0.253
	0.32	66.7	57.0	8.9	22.0	61.85	15.45	0.227
	0.47	66.7	58.2	8.9	20.2	62.45	14.55	0.196
Counter-flow	0.16	66.7	56.0	8.9	25.2	61.35	17.65	0.282
	0.32	66.7	57.6	8.9	23.1	62.15	16.00	0.246
	0.47	66.7	59.2	8.9	21.5	62.95	15.20	0.218

The calculations were performed as follows

a) Velocity of the hot heat transfer agent  $v_h$ , m/s –

$$v_h = \frac{G}{\rho_h \frac{\pi d_{inn}^2}{4} n} = \frac{4G}{\rho_h \cdot 3.14 \cdot 0.01^2 \cdot 61}$$

b) Velocity of the cold heat transfer agent  $v_c$ , m/s –

$$v_c = \frac{G}{\rho_h \left( \frac{\pi D_h^2}{4} - n \frac{\pi d_{out}^2}{4} \right)} = \frac{4G}{\rho_h \cdot 3.14 \cdot (0.2^2 - 61 \cdot 0.014^2)}$$

c) The Reynolds number of the hot heat transfer agent

$$Re = \frac{v_h d_{inn} \rho_h}{\mu_h}$$

d) The Reynolds number of the cold heat transfer agent,

$$Re = \frac{v_c d_e \rho_f}{\mu_f}$$

The equivalent diameter of the inter-tube space in the shell-and-tube heat exchanger was:

$$d_e = \frac{4 \left( \frac{\pi D_h^2}{4} - \frac{\pi d_{out}^2}{4} n \right)}{\pi D_{inn} + \pi d_{out} n} = \frac{D_h^2 - d_{out}^2 n}{D_h + d_{out} n} = \frac{0.2^2 - 0.014^2 \cdot 61}{0.2 + 0.014 \cdot 61} = 0.0266 \text{ m.}$$

**Table 5.** Properties of heat transfer agents.

Direction of flow	Heat transfer agent	Average temperature, $t_{av}$	Dynamic viscosity $\mu$ , Pa s	Density $\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	Thermal conductivity coefficient $\lambda$ , W/(m·K)	Prandtl's criterion Pr
Direct flow	Hot	61.25	0.4601	982.3	0.5635	3.4210
		61.85	0.4560	982.0	0.5644	3.3850
		62.45	0.4520	981.7	0.5654	3.3500
	Cold	16.20	1.1054	998.4	0.5138	9.0145
		15.45	1.1270	998.5	0.5126	9.2121
		14.55	1.1540	998.5	0.5111	9.4605
Counter-flow	Hot	61.35	0.4594	982.3	0.5637	3.4147
		62.15	0.4540	981.8	0.5649	3.3674
		62.95	0.4486	981.4	0.5662	3.3197
	Cold	17.05	1.0817	998.3	0.5151	8.7989
		16.00	1.1110	998.4	0.5135	9.0654
		15.20	1.1342	998.5	0.5123	9.2764



e) Nusselt's criterion  $Nu_h$ :

If  $Re < 2320$

$$Nu = 1.55 \left( Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{L} \right)^{1/3} \left( \frac{\mu}{\mu_{av}} \right)^{0.25}$$

If  $2320 < Re < 10000$

$$Nu = 0.008 \cdot Re^{0.9} \cdot Pr^{0.43}$$

If  $Re > 10000$

$$Nu = 0.021 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.43} \left( \frac{Pr}{Pr_{av}} \right)^{0.25}$$

e) The heat transfer coefficient is calculated using the following equations:

$$\alpha_h = \frac{Nu_h \lambda_h}{d_{inn}}$$

$$\alpha_c = \frac{Nu_c \lambda_c}{d_e}$$

f) Thermal resistance of the wall

$$\sum r_{wall} = \frac{\delta_{wall}}{\lambda_{wall}} + r_{load1} + r_{load2} = \frac{0.003}{46.5} + 2 \frac{1}{11600} = 0.000237 \frac{m^2 \cdot K}{W}$$

g) The heat transfer coefficient is calculated using the following equation:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_h} + \sum r_{wall} + \frac{1}{\alpha_c}}$$

i) The value

$$\frac{K \cdot S}{W} = \frac{K \cdot 1.34}{G \cdot 4190} \frac{W}{K}$$

**Table 6.** Results of calculations to determine the thermodynamic efficiency of a shell-and-tube heat exchanger.

Heat transfer agent flow rate, kg/s	Velocity of the hot heat transfer agent $v_h$ , m/s	Velocity of the cold heat transfer agent $v_c$ , m/s	The Reynolds number of the hot heat transfer agent $Re_h$	The Reynolds number of the cold heat transfer agent $Re_c$	The Nusselt's number of the hot heat transfer agent $Nu_h$	The Nusselt's number of the cold heat transfer agent $Nu_c$	Heat transfer coefficient of the hot heat transfer agent $\alpha_h$	Heat transfer coefficient of the cold heat transfer agent $\alpha_c$	Heat transfer coefficient K, $W/(m^2 \cdot K)$	Parameter $\frac{K \cdot S}{W}$ , W/K	j
0.16	0.0340	0.0073	726.2	174.9	5.7	66.5	321.1	1283.7	239.2	0.4782	0.879
0.32	0.0681	0.0146	1465.5	343.1	7.2	83.8	405.0	1614.8	296.3	0.2961	0.923
0.47	0.1000	0.0214	2171.5	492.1	8.2	95.3	460.9	1832.0	333.1	0.2266	0.960



Based on the results of experimental studies to determine the thermodynamic efficiency of heat exchangers, the following relationships  $j = f\left(\frac{K \cdot S}{W}\right)$  have been plotted (Figure 3).

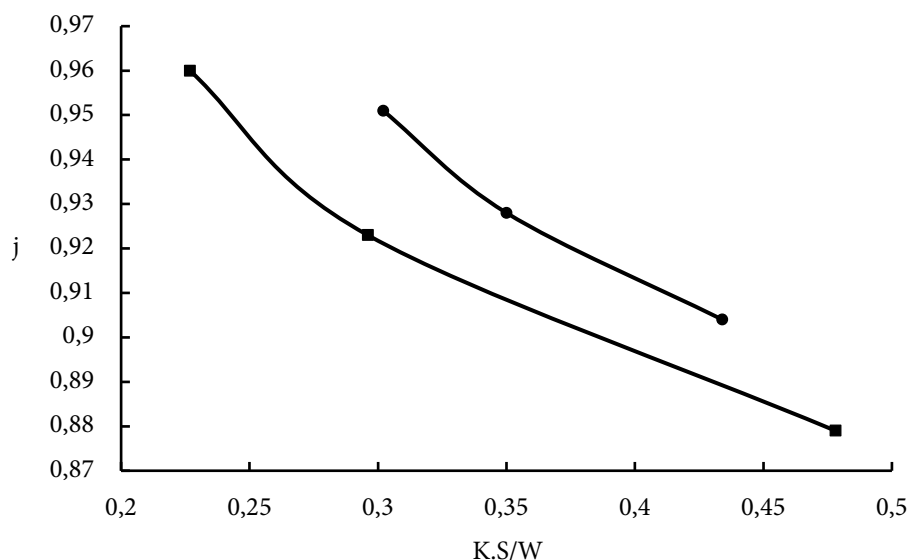


Fig. 3. Experimental data for determining the thermodynamic efficiency of heat exchangers: ● – ‘tube-in-tube’ type; ■ – shell-and-tube heat exchanger.

### Conclusions

1. Thermodynamic efficiency has been chosen as the measure of performance for recuperative heat exchangers.

2. There was made a comparison of the thermodynamic efficiency of recuperative heat exchangers for two heat transfer fluid flow patterns: direct flow and counter-flow. In counter-flow systems, thermodynamic efficiency is 5–10% higher than in direct-flow systems.

3. At the specified heat transfer fluid flow rates, the thermodynamic efficiency of a tube-in-tube heat exchanger is 25–30% higher than that of a shell-and-tube heat exchanger. This can be explained by the fact that, in a ‘tube-in-tube’ heat exchanger, the flow mode of the heat transfer agents in the tube and inter-tube spaces is transitional or turbulent. It provides high heat transfer coefficients.

4. Experimental relationships have been obtained  $j = f\left(\frac{K \cdot S}{W}\right)$ . When the values  $\frac{K \cdot S}{W}$  of the ratio  $j$  are small, they tend towards one.

5. The choice of heat exchanger depends on the specific conditions. It is necessary to ensure the flow of the heat transfer agents in a turbulent mode within the tube and shell spaces.

### References

1. **Girba, E.A., Leontiev, V.K.** Theoretical Foundations of Energy and Resource Saving: A Study Guide. Yaroslavl: YSTU Press, 2011, 132 pp. (in Russian).
2. **Andrizhevsky, A.A., Volodin, V.I.** Energy Saving and Energy Management: A Textbook – 2nd revised edition. Minsk: Vysshaya Shkola, 2005, 294 pp. (in Russian).



3. **Kruchinin, M.I., Shadrina, E.M.** Theoretical Foundations of Energy and Resource Conservation. Exergetic Analysis of Heat Exchangers: A Study Guide. Ivanovo State Chemical-Technical University: Ivanovo, 2007, 44 pp. (in Russian).
4. **Galitsky, I.V.** A Study of Hydrodynamics and Mass Transfer in Reactors with Ejection Gas Dispersion, Candidate of Technical Sciences dissertation. Moscow, 1978, 202 pp. (in Russian).
5. **Leontiev V.K.** Interphase surface, flow structure and calculation methodology of apparatuses with ejection gas dispersion: Dissertation of Candidate of Technical Sciences. Yaroslavl, 1984. 186 p. (in Russian).
6. **Ivanov, A.N., Belousov, V.N., Smorodin, S.N.** Heat Exchange Equipment for Industrial Enterprises: A Study Guide. Higher School of Technology, St. Petersburg State University of Technology and Design. St. Petersburg, 2016, 184 pp. (in Russian).
7. **Troshin, A.Yu., Naumov, A.M.** Intensification of Heat Transfer in Shell-and-Tube Heat Exchangers: A Study Guide. Voronezh: Voronezh State Technical University, 2016, 132 pp. (in Russian).
8. **Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S.** Heat Transfer: A Textbook for Universities – 3rd ed., revised and expanded. Moscow: 'Energia', 1975, 488 pp. (in Russian).
9. **Khomenko A.S., Chernov S.K.** Calculation and Design of Heat Exchangers with Finned Surfaces. Kharkiv Aviation Institute, 2005 (in Russian).
10. **Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A.** Examples and Exercises in Chemical Engineering Processes and Apparatus: A Textbook for Universities, edited by P.G. Romankov, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences. – 12th ed., reprint. Reprint of the 1987 edition. Moscow: Alliance Publishing House Ltd, 2005, 576 pp. (in Russian).
11. **Kalinin, E.K., Dreitser, Y.K., Yarkho, S.A.** Intensification of Heat Transfer in Channels. Moscow: Mashinostroenie, 1990, 200 pp. (in Russian).
12. **Kutateladze, S.S., Borishansky, V.M.** Handbook of Heat Transfer. Moscow and Leningrad: Gosenergoizdat, 1959 (in Russian).
13. **Mikheev M.A., Mikheeva I.M.** Fundamentals of Heat Transfer. Moscow: Energiya, 1973 (in Russian).
14. **Isachenko, V.P., Osipova, V.A., Sukomel, A.S.** Heat Transfer. Moscow: Energoizdat, 1981 (in Russian).

*Received 17.12.2025*

*Approved after reviewing 02.03.2026*

*Accepted 13.03.2026*



## SYNTHESIS OF SUBSTITUTED METHYL 2-OXO-4-ARYL-6-STYRYL-1,2,3,4-TETRAHYDROPYRIMIDINE-5-CARBOXYLATES

Zh.V. Chirkova, A.S. Karandeeva, N.A. Bogdanova, E.N. Makarushko, E.V. Volkov, M.V. Samorodova

Zhanna Vyacheslavovna Chirkova, Doctor of Chemical Sciences, Professor; Alena Sergeevna Karandeeva, Postgraduate Student; Natalya Andreevna Bogdanova, Master's Student; Ekaterina Nikolaevna Makarushko, Master's Student; Evgeny Vladimirovich Volkov, Student; Maria Vasilievna Samorodova, Student  
Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; karandeeva.alyona@yandex.ru

**Keywords:**  
methyl (E)-styryl-  
pyrimidine-5-  
carboxylates, ferric  
chloride, acetonitrile.

**Abstract.** The paper presents a study on the directed and previously unreported in the literature synthesis of methyl-substituted (E)-styrylpyrimidine-5-carboxylates, obtained by the reaction of dihydropyrimidine-2(1H)-ones with substituted aromatic aldehydes. The structures of the compounds obtained were confirmed by NMR spectroscopy and mass spectrometry

### For citation:

Chirkova Zh.V., Karandeeva A.S., Bogdanova N.A., Makarushko E.N., Volkov E.V., Samorodova M.V. Synthesis of substituted methyl 2-oxo-4-aryl-6-styryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylates // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 1. P. 157-163. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Introduction

Pyrimidines is a well-known class of heterocyclic compounds. They have attracted considerable attention due to their wide range of pharmaceutical and synthetic properties. They possess important therapeutic and pharmacological properties and are the most commonly used heterocycles in medicinal chemistry. Their derivatives are widely occurred in nature and have antimalarial [1–3], antibacterial [4, 5], antifungal [6, 7], anti-HIV [8], antiviral [9, 10], antitumour [11], and antiparasitic [12] activity.

According to research, derivatives of dihydropyrimidine-2(1H)-ones may also be used as antihypertensive agents [13] and  $\alpha_1$ -adrenergic antagonists [14]. In this regard, the development of methods for synthesising new dihydropyrimidine-2(1H)-one derivatives and the investigation of their beneficial properties, with a view to producing safe and highly effective medicinal products, are the most crucial tasks in modern chemistry.

Nowadays, the development of promising pharmaceutical substrates is typically performed using *one-pot* synthesis methods. For instance, the Biginelli reaction [15] enables the synthesis of 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones via a three-component condensation. Furthermore, the introduction of a steric group into this class of heterocyclic compounds has



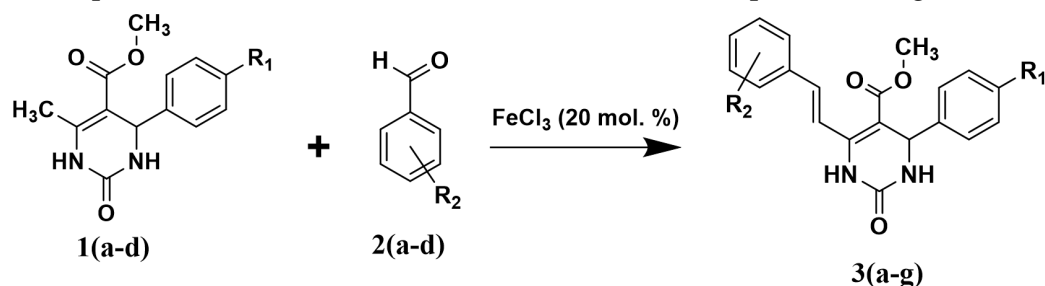
led to the discovery of a number of substances possessing biological properties that are beneficial to humans [16]. Latter can be achieved by vinylene-aldol condensation of the Biginelli products with aldehydes, using iron(III) as a catalyst [17].

Over the past few years, the use of iron-catalysed multi-component reactions has increased significantly. This is primarily due to their availability and the low cost of the catalyst. Such reactions are generally non-toxic, stable, and environmentally friendly [18, 19]. Applying these reactions to methyl (*E*)-styryl-pyrimidine-5-carboxylates makes it possible to expand the range of compounds of this class and obtain substances with specific desirable properties.

### Main body

The starting compounds used were methyl-substituted 4-aryl-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylates **1(a-d)**, synthesised via a *one-pot* three-component condensation based on the classic Biginelli reaction [20].

Structures **1(a-d)** reacted with aromatic aldehydes **2(a-c)** in the presence of catalytic amounts of FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (20 mol.%). The reaction was conducted in acetonitrile under reflux for 24 hours. As a result, new methyl (*E*)-styryl-pyrimidine-5-carboxylates **3(a-g)** were obtained in yields of up to 49% (Scheme 1). Table 1 shows results for compounds **3(a-g)**.



**1:** R<sub>1</sub> = H (**a**), R<sub>1</sub> = Cl (**b**), R<sub>1</sub> = F (**c**), R<sub>1</sub> = Me (**d**); **2:** R<sub>2</sub> = 4-Cl (**a**), R<sub>2</sub> = 4-F (**b**), R<sub>2</sub> = 4,5-Cl (**c**);  
**3:** R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = 4-F (**a**); R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = 4-Cl (**b**); R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = 4-F (**c**); R<sub>1</sub> = F, R<sub>2</sub> = 4-F (**d**); R<sub>1</sub> = F, R<sub>2</sub> = 4,5-Cl (**e**);  
R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = 4-Cl (**f**); R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = 4-F (**g**).

**Scheme 1**

**Table 1.** Yield of products **3(a-g)**

Nº	Coupling <b>3</b>	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	Yield, %
1	<b>a</b>	R <sub>1</sub> = H, R <sub>2</sub> = 4-F	33
2	<b>b</b>	R <sub>1</sub> = Cl, R <sub>2</sub> = 4-Cl	21
3	<b>c</b>	R <sub>1</sub> = Cl, R <sub>2</sub> = 4-F	27
4	<b>d</b>	R <sub>1</sub> = F, R <sub>2</sub> = 4-F	49
5	<b>e</b>	R <sub>1</sub> = F, R <sub>2</sub> = 4,5-Cl	41
6	<b>f</b>	R <sub>1</sub> = Me, R <sub>2</sub> = 4-Cl	28
7	<b>g</b>	R <sub>1</sub> = Me, R <sub>2</sub> = 4-F	15

The resulting compounds **3** were purified by recrystallisation from isopropyl alcohol. The structure of the resulting compounds was confirmed by a combination of spectroscopic analytical methods. In the IR spectra of compound **3**, absorption bands were observed for the NH approximately at 3226 cm<sup>-1</sup>, the C=O – at 1687 cm<sup>-1</sup>, the C=C – at 1635 cm<sup>-1</sup>, C–O–CH<sub>3</sub> – at 1230 cm<sup>-1</sup>, and benzene ring vibrations – at 1601 cm<sup>-1</sup>. In the mass spectra obtained by electron impact for the three synthesised compounds **3**, a molecular ion was observed (Fig. 1).

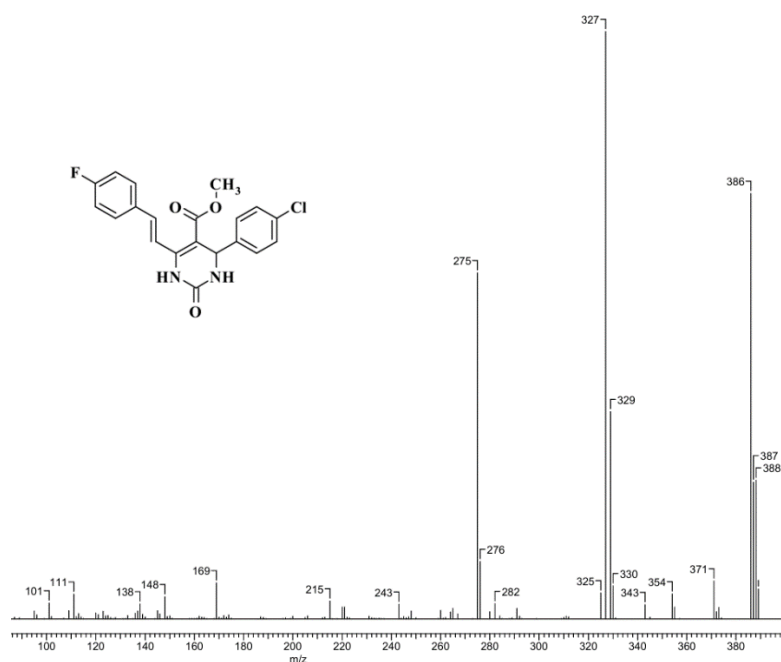


Fig. 1. Mass spectrum fragment of compound 3c

In the  $^1\text{H}$  NMR spectra of the synthesised compounds, characteristic doublets of *trans*-protons at the double bond are observed in the range 7.40–7.54 m and 7.84–7.91 m with a chemical shift of 16.7 Hz; a weakly split signal of the 1-NH proton in the region of 9.20–9.30 m and of the OMe group in the region approximately at 3.60 m. The complete assignment of the hydrogen signals of the 3d product was made on the basis of data from two-dimensional NOESY correlation spectroscopy (Fig. 2).

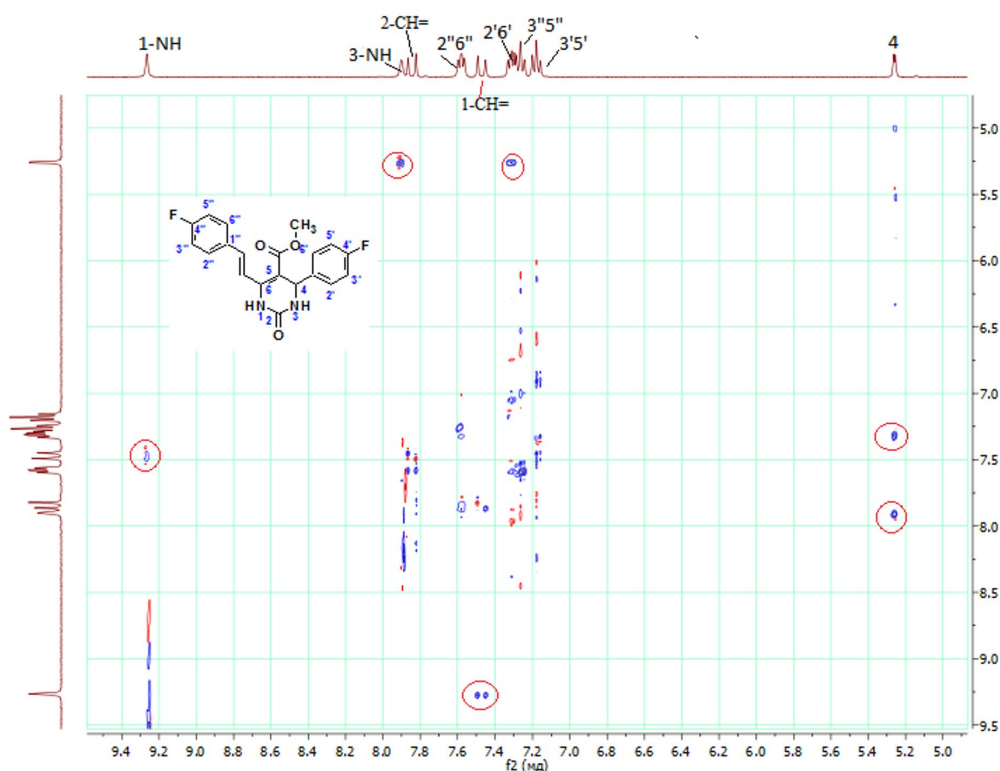


Fig. 2. NOESY spectrum fragment of compound 3d



The NOESY spectrum shows symmetrical cross-peaks from the hydrogen atom of the 1-NH group, the proton of the double bond closest to the pyrimidine ring, the signals from the H-4 atom, the proton of the 3-NH group, and the *ortho*-protons of one of the aromatic substituents. In addition, weak cross-peaks from the second proton are observed at the double bond with the *ortho*-protons of the second aromatic ring. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the synthesised compounds, signals from all carbon atoms are observed.

### Conclusions

A preparative method for the synthesis of new substituted (*E*)-styrylpyrimidine-5-carboxylates based on the aldol condensation of 4-aryl-6-methyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylates with aromatic aldehydes, catalysed by ferric chloride has been developed. The structures of all the synthesised compounds have been confirmed by a combination of physicochemical analytical methods.

### Experimental part

We recorded IR spectra in reflected light on a Spectrum Two PerkinElmer spectrometer at 700-4000  $\text{cm}^{-1}$ . We recorded the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra using a Varian Unity Plus 400 MHz instrument (at 400 MHz and 100 MHz respectively) in  $\text{DMSO}-d_6$  solutions at 30 °C. The solvent signals were used as internal standards for the  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta\text{H} = 2.50$  ppm) and  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta\text{C} = 39.50$  ppm) spectra. The assignment of the proton signals in the **3d** bond was performed using two-dimensional NMR spectroscopy ( $^1\text{H}-^1\text{H}$  (NOESY)). We recorded mass spectra on a FINNIGAN MAT.INCOS 50 mass spectrometer at an ionisation voltage of 70 eV and an ionisation chamber temperature of 100-220 °C (IOC RAS, Moscow, Russia). We conducted elemental analysis in the analytical laboratory of INEOS RAS, Moscow, Russia, on a PerkinElmer 2400 unit. We determined the melting temperature using a Büchi M-560 melting and boiling point apparatus. We monitored the progress of the reaction by thin layer chromatography on Silufol 254 UV plates using hexane - ethyl acetate eluent.

The synthesis methods and physicochemical properties of compounds **1(a-d)** are described in [20].

#### Method for obtaining **3(a-g)**

A mixture of dihydropyrimidine **1(a-d)** (1 mmol), a substituted aromatic aldehyde **2(a-d)** (2 mmol), iron(III) chloride hexahydrate (0.2 mmol) and acetonitrile (15 mL) was boiled under reflux for 24 h; after the reaction was complete, the mixture was diluted with water (50 mL), the precipitate was filtered off, washed with water, and dried in air. It was recrystallized in isopropanol.

**3a** Methyl (*E*)-6-(4-fluorostyryl)-2-oxo-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate: yield is 941 mg (33%),  $T_{\text{melt.}}$  is 242–243 °C. IR spectrum,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3234 (N-H), 2948 ( $\nu\text{CH}_3$ ), 1685 (C=O), 1630 (C=C), 1595, 1582, 1504 (CC in Ph), 1228 (C-F), 1093 ( $\nu$  C-O-CH<sub>3</sub>), 975 (C-H in trans-CH=CH). NMR-spectrum  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $\delta$ , ppm,  $J/\text{Hz}$ ): 3.62 (s, 3H, OMe), 5.26 (d, 1H,  $J=3.5$ , H-4), 7.21-7.31 (m, 5H, Ph), 7.35 (t, 2H,  $J=8.4$ , H-3'',5''), 7.47 (d, 1H,  $J=16.7$ , C(a)-H in CH=CH), 7.58 (dd, 2H,  $J=8.4$ , 5.5, H-2'',6''), 7.83 (s, 1H, 3-NH), 7.88 (d, 1H,  $J=16.7$ ,



C(b)-H in CH=CH), 9.23 (s, 1H, 1-NH). Found (%): C, 68.17; H, 4.86; N, 7.95.  $C_{20}H_{17}FN_2O_3$ . Calculated (%): C, 68.26; H, 4.92; N, 8.02.

**3b** Methyl (*E*)-4-(4-chlorophenyl)-6-(4-chlorostyryl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate: yield is 586 mg (21%),  $T_{melt}$ . 236–237 °C. IR spectrum,  $\nu/cm^{-1}$ : 3226 (N-H), 2948 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>), 1687 (C=O), 1635 (C=C), 1601 (CC in Ph), 1227, 1097 ( $\nu$  C–O–CH<sub>3</sub>), 976 (C–H in trans-CH=CH). Spectrum NMR <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm, *J*/Hz): 3.61 (s, 3H, OMe), 5.25 (d, 1H, *J*=3.2, H-4), 7.30 (d, 2H, *J*=8.5, H-3',5'), 7.42 (d, 2H, *J*=8.5, H-2',6'), 7.46 (d, 1H, *J*=16.6, C(a)-H in CH=CH), 7.48 (d, 2H, *J*=8.5, H-3'',5''), 7.54 (d, 2H, *J*=8.5, H-2'',6''), 7.90 (d, 1H, *J*=16.6, C(b)-H in CH=CH), 7.93 (br.s., 1H, 3-NH), 9.31 (s, 1H, 1-NH). Spectrum NMR <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 51.38, 53.23, 101.48, 120.20, 128.13 (2C), 128.58 (2C), 128.85 (2C), 129.04 (2C), 132.03, 133.55, 133.79, 134.80, 142.99, 144.97, 152.27, 165.47. Found (%): C, 59.57; H, 4.00; N, 6.95.  $C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$ . Calculated (%): C, 59.51; H, 3.99; N, 7.03.

**3c** Methyl (*E*)-4-(4-chlorophenyl)-6-(4-fluorostyryl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate: yield is 745 mg (27%),  $T_{melt}$ . 220–221 °C. IR spectrum,  $\nu/cm^{-1}$ : 3226 (N-H), 2950 (CH<sub>3</sub>), 1688 (C=O), 1634 (C=C), 1226 (C–F), 976 (C–H in trans-CH=CH). Spectrum NMR <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm, *J*/Hz): 3.61 (s, 3H, OMe), 5.26 (d, 1H, *J*=3.5, H-4), 7.22 (t, 2H, *J*=8.3, H-3'',5''), 7.31 (dd, 2H, *J*=8.3, 5.4, H-2'',6''), 7.47 (d, 1H, *J*=16.8, C(a)-H in CH=CH), 7.50 (d, 2H, *J*=8.5, H-3',5'), 7.58 (d, 2H, *J*=8.5, H-2',6'), 7.85 (d, 1H, *J*=16.8, C(b)-H in CH=CH), 7.93 (s, 1H, 3-NH), 9.30 (br.s., 1H, 1-NH). Spectrum NMR <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 51.37, 53.22, 101.15, 116.0 (d, 2C, *J*<sub>CF</sub>=21.5), 119.35 (d, *J*<sub>CF</sub>=2.9), 128.14 (2C), 128.59 (2C), 129.30 (d, 2C, *J*<sub>CF</sub>=8.6), 132.03, 132.48 (d, *J*<sub>CF</sub>=3.5), 134.00, 143.05, 145.16, 152.33, 162.52 (d, *J*<sub>CF</sub>=247.2), 165.52. Found (%): C, 62.10; H, 4.17; N, 7.24.  $C_{20}H_{16}ClFN_2O_3$ . Calculated (%): C, 62.01; H, 4.19; N, 7.28.

**3d** Methyl (*E*)-4-(4-fluorophenyl)-6-(4-fluorostyryl)-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate: yield is 1.362 g (49%),  $T_{melt}$ . 223–224 °C. IR spectrum,  $\nu/cm^{-1}$ : 3240 (N-H), 2953 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>), 1680 (C=O), 1631 (C=C), 1606 (CC in Ph), 1224 (C–F), 1095 ( $\nu$  C–O–CH<sub>3</sub>), 972 (C–H in trans-CH=CH). Spectrum NMR <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm, *J*/Hz): 3.62 (s, 3H, OMe), 5.26 (d, 1H, *J*=3.5, H-4), 7.18 (t, 2H, *J*=8.8, H-3',5'), 7.27 (t, 2H, *J*=8.8, H-3'',5''), 7.31 (dd, 2H, *J*=8.5, 5.5, H-2',6'), 7.47 (d, 1H, *J*=16.6, C(a)-H in CH=CH), 7.58 (dd, 2H, *J*=8.5, 5.5, H-2'',6''), 7.84 (d, 1H, *J*=16.6, C(b)-H in CH=CH), 7.90 (br.s., 1H, 3-NH), 9.26 (br.s., 1H, 1-NH). Spectrum NMR <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 51.33, 53.13, 101.47, 115.30 (d, 2C, *J*<sub>CF</sub>=21.5), 115.97 (d, 2C, *J*<sub>CF</sub>=21.5), 119.39 (d, *J*<sub>CF</sub>=3.1), 128.19 (d, 2C, *J*<sub>CF</sub>=8.6), 129.26 (d, 2C, *J*<sub>CF</sub>=8.6), 132.48 (d, *J*<sub>CF</sub>=3.1), 133.88, 140.36, 144.97, 152.34, 161.41 (d, *J*<sub>CF</sub>=246.5), 162.21 (d, *J*<sub>CF</sub>=246.5), 165.55. Found (%): C, 64.86; H, 4.35; N, 7.56.  $C_{20}H_{16}F_2N_2O_3$ . Calculated (%): C, 64.79; H, 4.42; N, 7.62.

**3e** Methyl (*E*)-6-(3,4-dichlorostyryl)-4-(4-fluorophenyl)-2-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate: yield is 1.306 g (41%),  $T_{melt}$ . 248–249 °C. IR spectrum,  $\nu/cm^{-1}$ : 3238 (N-H), 2949 ( $\nu$ CH<sub>3</sub>), 1669 (C=O), 1626 (C=C), 1604 (CC in Ph), 1218 (C–F), 1091 ( $\nu$  C–O–CH<sub>3</sub>), 975 (C–H in trans-CH=CH). Spectrum NMR <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm, *J*/Hz): 3.61 (s, 3H, OMe), 5.26 (d, 1H, *J*=3.5, H-4), 7.18 (t, 2H, *J*=8.8, H-3',5'), 7.31 (dd, 2H, *J*=8.8, 5.0, H-2',6'), 7.40 (d, 1H, *J*=16.7, C(a)-H in CH=CH), 7.52 (dd, 1H, *J*=8.4, 2.0, H-6''), 7.69 (d, 1H, *J*=8.4, H-5''), 7.73 (d, 1H, *J*=2.0, H-2''), 7.89 (d, 1H, *J*=16.7, C(b)-H in CH=CH), 7.92 (br.s., 1H, 3-NH), 9.28 (br.s., 1H, 1-NH). Spectrum NMR <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 51.43, 53.17, 102.23, 115.34 (d, 2C, *J*<sub>CF</sub>=21.7), 121.88, 127.06, 128.22 (d, 2C, *J*<sub>CF</sub>=8.3), 128.76, 131.17, 131.22, 131.70,



132.45, 136.79, 140.23 (d,  $J_{CF}=3.3$ ), 144.52, 152.25, 161.44 (d,  $J_{CF}=243.8$ ), 165.45. Found (%): C, 57.03; H, 3.59; N, 6.65  $C_{20}H_{15}Cl_2FN_2O_3$ . Calculated (%): C, 57.09; H, 3.52; N, 6.62.

**3f** Methyl (*E*)-6-(4-chlorostyryl)-2-oxo-4-(*p*-tolyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate: yield is 811 mg (28%), Tmelt. 209–210 °C. IR spectrum,  $\nu/cm^{-1}$ : 3221 (N-H), 2951 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>), 1692 (C=O), 1631 (C=C), 1094 ( $\nu$  C–O–CH<sub>3</sub>), 974 (C–H in trans-CH=CH). Spectrum NMR <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm,  $J/Hz$ ): 2.24 (s, 3H, Me), 3.60 (s, 3H, OMe), 5.23 (d, 1H,  $J=3.4$ , H-4), 7.11 (d, 2H,  $J=8.5$ , H-3',5'), 7.16 (d, 2H,  $J=8.5$ , H-2',6'), 7.48 (d, 2H,  $J=8.2$ , H-3'',5''), 7.54 (d, 1H,  $J=16.7$ , C(a)–H in CH=CH), 7.59 (d, 2H,  $J=8.2$ , H-2'',6''), 7.70 (s, 1H, 3-NH), 7.91 (d, 1H,  $J=16.7$ , C(b)–H in CH=CH), 9.22 (s, 1H, 1-NH). Found (%): C, 65.88; H, 5.00; N, 7.32.  $C_{21}H_{19}ClN_2O_3$ . Calculated (%): C, 65.91; H, 4.99; N, 7.28.

**3g** Methyl (*E*)-6-(4-fluorostyryl)-2-oxo-4-(*p*-tolyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate: yield is 421 mg (15%), Tmelt. 220–221 °C. IR spectrum,  $\nu/cm^{-1}$ : 3229 (N-H), 2951 ( $\nu$  CH<sub>3</sub>), 1687 (C=O), 1634 (C=C), 1598, 1586, 1507 (CC in Ph), 1227 (C–F), 1099 ( $\nu$  C–O–CH<sub>3</sub>), 974 (C–H in trans-CH=CH). Spectrum NMR <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm,  $J/Hz$ ): 2.26 (s, 3H, Me), 3.60 (s, 3H, OMe), 5.22 (d, 1H,  $J=3.4$ , H-4), 7.14 (d, 2H,  $J=8.4$ , H-3',5'), 7.17 (d, 2H,  $J=8.4$ , H-2',6'), 7.26 (t, 2H,  $J=8.6$ , H-3'',5''), 7.46 (d, 1H,  $J=16.6$ , C(a)–H in CH=CH), 7.57 (dd, 2H,  $J=8.6$ , 5.6, H-2'',6''), 7.84 (s, 1H, 3-NH), 7.85 (d, 1H,  $J=16.6$ , C(b)–H in CH=CH), 9.21 (s, 1H, 1-NH). Spectrum NMR <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 20.63, 51.26, 53.48, 101.81, 115.85, 116.06, 126.09 (2C), 129.06 (2C), 129.17, 129.26, 132.52, 132.55, 133.63, 136.63, 141.17, 144.67, 152.49, 165.64. Mass-spectrum (EI, 70 eV),  $m/z$  ( $I_{rel}$ , %): 388 [M]<sup>+</sup>(23), 386 [M]<sup>+</sup>(72), 329 (35), 327 (100), 275 (59), 59(10). Found (%): C, 68.84; H, 5.23; N, 7.65.  $C_{21}H_{19}FN_2O_3$ . Calculated (%): C, 68.41; H, 5.29; N, 7.63.

## References

1. Sarvaiya B. H., Vaja P. I., Paghdar N. A., Ghelani S. M. Medicinal perspective of a promising scaffold–dihydropyrimidinones: A review. *J. Heterocycl. Chem.*, 2024, 61(8), 1325-1348. DOI: 10.1002/jhet.4855
2. A Naikoo R., A Mir M., Bhat S., Tomar R., A Bhat R., A Malla M. Biological activities and synthetic approaches of dihydropyrimidinones and thiones-an updated review. *Curr. Bioact. Compd.*, 2016, 12(4), 236-250. DOI: 10.2174/15734072126661605171500
3. Adigun R. A., Malan F. P., Balogun M. O., October N. Design, synthesis, and in silico-in vitro antimalarial evaluation of 1, 2, 3-triazole-linked dihydropyrimidinone quinoline hybrids. *Struct. Chem.*, 2023, 34(6), 2065-2082. DOI: 10.1007/s11224-023-02142-y
4. Kanwal M., Nadeem H., Malik S., Maqsood S. Synthesis, characterization and biological profile of some new dihydropyrimidinone derivatives. *Heliyon*, 2025, 11(1). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e41152
5. Bhat M. A., Naglah A. M., Bakheit A. H., Al-Omar M. A., Ansari S. A., Alkahtani H. M., Aleanizy F. S., Eltayb E. K., Alqahtani F. Y. Novel indole derivatives of dihydropyrimidinone: Synthesis, characterization, molecular docking and antimicrobial activity. *J. Mol. Struct.*, 2023, 1291, 136091. DOI: 10.1016/j.molstruc.2023.136091
6. de Azambuja G. O., Svetaz L., Gonçalves I. L., Corbelini P. F., von Poser G. L., Kawano D. F., Zacchino S., Eifler-Lima V. L. In vitro antifungal activity of dihydropyrimidinones/thiones against *Candida albicans* and *Cryptococcus neoformans*. *Curr. Bioact. Compd.*, 2019, 15(6), 648-655. DOI: 10.2174/1573407214666180926115745
7. Siva Ranjani J., Selvinthana C., Sivakumar T. # 195 Synthesis, characterization and antifungal activity of azo coupled dihydropyrimidinones. *J. Pharm. Chem.*, 2022, 8 (Supplement).



8. **Khasimbi S., Ali F., Manda K., Sharma A., Chauhan G., Wakode S.** Dihydropyrimidinones scaffold as a promising nucleus for synthetic profile and various therapeutic targets: A Review. *Curr. Org. Synth.*, 2021, 18(3), 270-293. DOI: 10.2174/1570179417666201207215710
9. **Adriaty D., Suwito H., Puspaningsih N. N. T., Permanasari A. A., Nastri A. M., Shimizu K.** In Vitro Antiviral Activity and Molecular Docking Analysis of Dihydropyrimidinone, Chromene and Chalcone Derivatives Against SARS-CoV-2. *Trends in Sciences*, 2026, 23(2). DOI: 10.48048/tis.2026.11438
10. **Kim J., Ok T., Park C., So W., Jo M., Kim Y., Seo M., Lee D., Jo S., Ko Y., Choi I., Park Y., Yoon J., Ju M. K., Ahn J., Kim J., Han S-J, Kim T-H, Cechetto J., Nam J., Liuzzi M., Sommer P., No Z.** A novel 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one: HIV-1 replication inhibitors with improved metabolic stability. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2012, 22(7), 2522-2526. DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.01.133
11. **Mostafa A. S., Selim K. B.** Synthesis and anticancer activity of new dihydropyrimidinone derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2018, 156, 304-315. DOI: 10.1016/j.ejmech.2018.07.004
12. **Elso O., Liñares G. G., Sülsen V.** Current Status on 1, 4-Dihydropyridine Derivatives against Human Pathogenic Parasites. *Curr. Top. Med. Chem.*, 2023, 30(15), 1689-1711. DOI: 10.2174/0929867330666221104162901
13. **Panda K. C., Kumar B. R., Sruti J.** Microwave assisted synthesis, antihypertensive activity, docking and SAR studies of some dihydropyrimidines. *Bioscene*, 2024, 21, 1084-1105.
14. **Zohny Y. M., Awad S. M., Rabie M. A., Al-Saidan O. A.** Synthesis of dihydropyrimidines: isosteres of Nifedipine and evaluation of their calcium channel blocking efficiency. *Molecules*, 2023, 28(2), 784. DOI: 10.3390/molecules28020784
15. **Kappe C. O.** Multicomponent reactions. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, 95-120 pp.
16. **Shutalev A. D., Aksenov A. N.** Simple synthesis of 4-aryl-6-styryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-2-ones by the alkaline hydrolysis of Biginelli compounds. *Mendeleev Commun.*, 2005, 15(2), 73-75. DOI: 10.1070/MC2005v015n02ABEH002023
17. **Zhang L., Zhang Z., Liu Q., Liu T., Zhang G.** Iron-catalyzed vinylogous aldol condensation of Biginelli products and its application toward pyrido[4,3-d]pyrimidinones. *J. Org. Chem.*, 2014, 79(5), 2281-2288. DOI: 10.1021/jo402773r
18. **Correa A., Mancheño O. G., Bolm C.** Iron-catalysed carbon-heteroatom and heteroatom-heteroatom bond forming processes. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37(6), 1108-1117. DOI: 10.1039/B801794H
19. **Sherry B. D., Fürstner A.** The promise and challenge of iron-catalyzed cross coupling. *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41(11), 1500-1511. DOI: 10.1021/ar800039x
20. **Hu E. H., Sidler D. R., Dolling U. H.** Unprecedented catalytic three component one-pot condensation reaction: an efficient synthesis of 5-alkoxycarbonyl-4-aryl-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones. *J. Org. Chem.*, 1998, 63(10), 3454-3457. DOI: 10.1021/jo970846u

Received 23.02.2026

Approved after reviewing 09.03.2026

Accepted 17.03.2026



Scientific article

UDC 615.015.11

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-164-172

## IN SILICO PROFILING OF 3,4-DIHYDRO-1H-[1,4]OXAZINO[4,3-A]BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES: PREDICTION OF CYTOTOXIC PROPERTIES AND ADME PROFILE

Yu.R. Aleksandrova<sup>1,3</sup>, M.V. Kucherenko<sup>1,2</sup>, I.A. Shagina<sup>1,3</sup>, L.I. Savina<sup>1</sup>,  
R.S. Begunov<sup>2</sup>, A.A. Zubishina<sup>1,2</sup>, M.E. Neganova<sup>1,3</sup>

Yulia Romanovna Aleksandrova, Candidate of Biological Sciences, Senior Scientific Researcher; Maria Viktorovna Kucherenko, Research Laboratory Assistant; Inna Aleksandrovna Shagina, Junior Scientific Researcher; Luiza Ilinichna Savina, Research Laboratory Assistant; Roman Sergeevich Begunov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Alla Alexandrovna Zubishina, Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher; Margarita Evgenievna Neganova, Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher.

<sup>1</sup>Yaroslavl State Medical University, Yaroslavl, Russia, [mariiaku1505@gmail.com](mailto:mariiaku1505@gmail.com), [luizasavina2000@mail.ru](mailto:luizasavina2000@mail.ru)

<sup>2</sup>P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia, [begunov@bio.uniyar.ac.ru](mailto:begunov@bio.uniyar.ac.ru)

<sup>3</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia [yulia.aleks.97@mail.ru](mailto:yulia.aleks.97@mail.ru), [neganova83@mail.ru](mailto:neganova83@mail.ru)

**Keywords:** condensed benzimidazole derivatives, morpholine ring, prediction of cytotoxic profile, pharmaceutical activity, assessment of pharmacokinetic parameters

**Abstract.** Previously, we synthesised a series of 3,4-dihydro-1H-oxazino[4,3-a]benzimidazole derivatives by functionalising a benzimidazole derivative with an annulated morpholine ring in an  $S_EAr$  reaction. Some compounds were not previously described in the literature. To assess their potential as pharmaceutical substances, the authors conducted an *in silico* analysis of the cytotoxic profile and pharmacokinetic parameters. Predicted cytotoxicity revealed a high probability of toxic effects on the nervous and respiratory systems for compounds with toxicity classes II to IV and  $LD_{50}$  in the range of 10-1500 mg/kg. The data obtained suggest a potential antitumour effect of the compounds against gliomas and lung cancer. Analysis of the ADME profile of the compounds showed that all molecules comply with Lipinski's rule. Therefore, further investigation of their antitumour potential in *in vitro* studies is prospective.

### For citation:

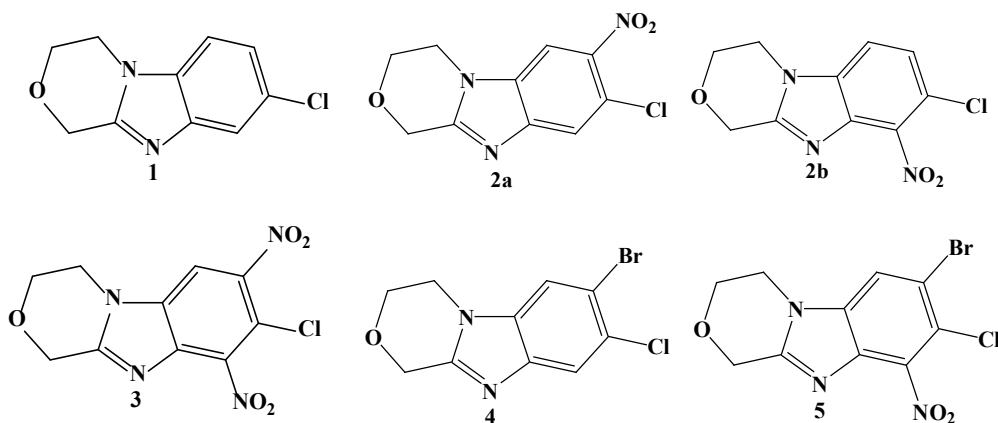
Aleksandrova Yu.R., Kucherenko M.V., Shagina I.A., Savina L.I., Begunov R.S., Zubishina A.A., Neganova M.E. *In silico* profiling of 3,4-dihydro-1H-[1,4]oxazino[4,3-a]benzimidazole derivatives: prediction of cytotoxic properties and ADME profile // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 1. P. 164-172. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>



## Introduction

The benzimidazole ring in the molecule structure is a bioisosteric analogue of indole and purine nuclei. It contributes to the substance's broad spectrum of biological activity [1-5]. Modification of the 1,2,5,6-positions of benzimidazole with various substituents, ranging from simple atoms or small groups to complex or cyclic fragments, significantly affects their biological activity [6]. The presence of an imidazole-annulated terminal heterocycle has a greater effect. Such condensed benzimidazole derivatives with a nodal nitrogen atom possess high antimicrobial [7, 8], antifungal [9], antiviral [10], antitumour [11-13], and anti-inflammatory activity [14, 15]. Therefore, the study of the structural diversity of substituted benzimidazoles is a topical issue of medicinal chemistry.

Previously [16, 17], we synthesised a benzimidazole derivative containing a morpholine ring fused at positions 1 and 2 and functionalised it in an  $S_EAr$  reaction. As a result, a number of 3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole derivatives were obtained, including do not described in the literature (Fig. 1).



**Fig. 1.** Structure of 3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole derivatives: 8-chloro-3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**1**), 7-nitro-8-chloro-3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**2a**), 9-nitro-8-chloro-3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**2b**), 7,9-dinitro-8-chloro-3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**3**), 7-bromo-8-chloro-3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**4**) and 7-bromo-9-nitro-8-chloro-3,4-dihydro-1*H*-[1,4]oxazino[4,3-*a*]benzimidazole (**5**)

To assess the potential use of these compounds for the development of active pharmaceutical substances by *in silico* methods, we assessed the cytotoxic profile and pharmacokinetic parameters – absorption, distribution, metabolism, and excretion (ADME) – of the synthesised compounds.

## Main body

To predict the cytotoxic activity of the synthesised molecules and assess the effects of structurally similar compounds described in the literature, an *in silico* cytotoxicity prediction procedure was performed using the ProTox 3.0 web server.



According to the ProTox 3.0 database, all compounds are highly likely to have a significant effect on the nervous and respiratory systems, but with varying degrees of toxicity. The probability of a toxic effect on the nervous system for compounds **1**, **2a**, **2b**, **4**, and **5** was 0.87, 0.57, 0.55, and 0.87, respectively. The probability value for substance **3** was below the acceptable range. The probability of a toxic effect on the respiratory system for compounds **1**, **2a**, **2b**, **3**, **4**, and **5** was 0.94, 0.79, 0.79, 0.77, 0.92, and 0.78, respectively.

Compounds **1**, **2a** and **4** were characterised by a toxicity level of 4; compounds **2b** and **3** were characterised by a toxicity level of 3. Compound **5** proved to be the most toxic, possessing a 2nd degree of oral toxicity.

The predicted median lethal doses ( $LD_{50}$ ) for **1**, **2a**, **2b**, **3**, **4**, and **5** were 1000 mg/kg, 1500 mg/kg, 91 mg/kg, 91 mg/kg, 1000 mg/kg, and 10 mg/kg, respectively. Nevertheless, the position of the nitro group is altered in compounds **2a** and **2b**; the  $LD_{50}$  is significantly lower for compound **2b**.

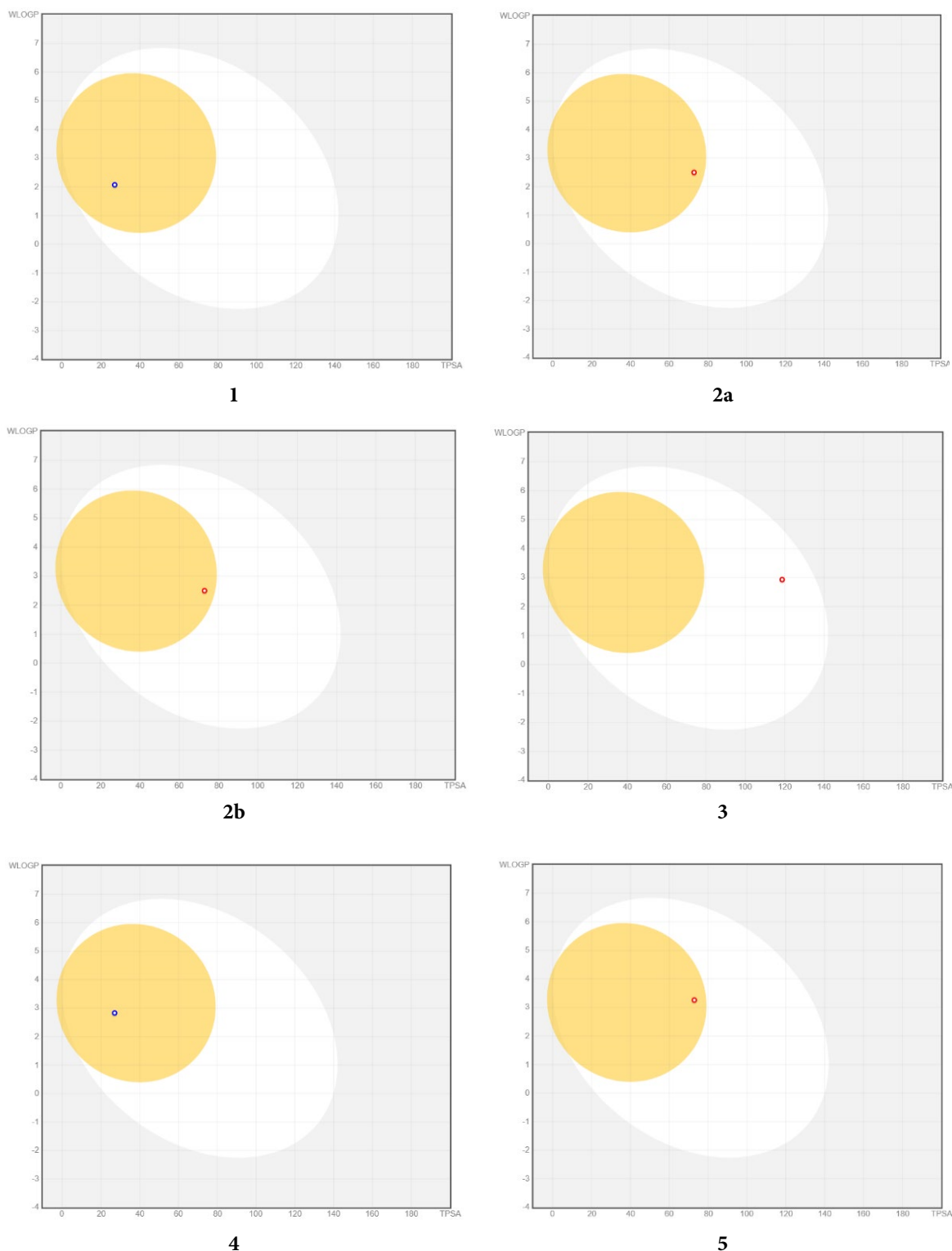
Thus, based on the data obtained using the ProTox 3.0 web server, compounds **1**, **2a**, **2b**, **3**, **4** and **5** may potentially have an antitumour effect against brain and lung tumours.

Indeed, for a drug to be effective, the active molecule should reach the target site in the body in sufficient concentration and remain in a bioactive form for the duration required to produce the desired biological effects. The drug development process involves the early assessment of pharmacokinetic parameters during the candidate screening phase. However, the number of compounds under study is high and access to physical samples is limited [18].

To assess the potential of the synthesised molecules as drug candidates, an analysis of their pharmacokinetic properties was conducted using software available on the SwissADME online portal [19].

To visualise the results of the study into the pharmacokinetic properties of the compounds, Figure 2 shows the 'Boiled egg' predictive models. This model enables the assessment of passive absorption in the gastrointestinal tract and the penetration of potential drugs into the brain by calculating their lipophilicity and polarity.

Based on the calculated data, the value of the topological polar surface area (TPSA) – a descriptor used to characterise the ability of drugs to penetrate cells and cross biological barriers - ranged from 27.05 Å<sup>2</sup> to 118.69 Å<sup>2</sup>, which falls within the acceptable range. As a result, all compounds can be formulated for oral use due to their high rate of absorption in the human gastrointestinal tract. Furthermore, all compounds except for compound **3** were predicted to be capable of crossing the blood-brain barrier, as indicated by the presence of points in the yellow region. This clearly suggests they could be used for therapeutic intervention in cases of malignant tumours of the central nervous system. The data obtained correlate with the results from the previous experiment, in which the probability of toxic effects on the nervous system was below acceptable levels, specifically for compound **3**.



**Fig. 2.** The ‘Boiled egg’ model for predicting the passive absorption of compounds in the gastrointestinal tract (white area) and their penetration into the brain (yellow area). The blue dots indicate molecules that are predicted to be substrates of P-glycoprotein and are therefore actively transported out of the brain or into the lumen of the gastrointestinal tract. If a molecule is not a substrate for P-glycoprotein, the corresponding point is coloured red.

Furthermore, the results of the calculations for the key pharmacokinetic parameters, presented in Table 1, show the molecule fully complies with Lipinski’s rule, falling within the range of parameters expected for a pharmaceutical product, and also has a good predicted bioavailability index (0.55).

**Table 1.** ADME parameters and bioavailability of the test compounds 1–5

Compound	MW (g/M)	Donors	Acceptors	TPSA, Å <sup>2</sup>	Log Po/v	BA
<b>1</b>	208.64	0	2	27.05	1.92	0.55
<b>2a</b>	253.64	0	4	72.87	1.29	0.55
<b>2b</b>	253.64	0	4	72.87	1.27	0.55
<b>3</b>	298.64	0	6	118.69	0.65	0.55
<b>4</b>	287.54	0	2	27.05	2.54	0.55
<b>5</b>	332.54	0	4	72.87	1.88	0.55

Abbreviations: MW – molecular weight (less than 500 daltons); donors – number of hydrogen bond donors (no more than 5); acceptors – number of hydrogen bond acceptors (no more than 10); TPSA – total polar surface area (no more than 150); Log Po/v – octanol-water partition coefficient (not more than 5); BA – bioavailability assessment.

We also analysed the data obtained regarding the inhibitory potential of molecules against cytochrome P450 (CYP) isoenzymes. It plays a key role in phase I metabolism, primarily in the liver [20]. As shown in Table 2, all the compounds tested demonstrate predictable inhibitory activity exclusively against the CYP1A2 isoform; inhibition of other clinically relevant isoforms (CYP2C19, CYP2C9, CYP2D6, CYP3A4) is not predicted. This finding suggests a minimal risk of significant adverse effects (in particular, cardiovascular and neuroleptic effects, and increased myotoxicity) associated with these cytochrome P450 isoforms.

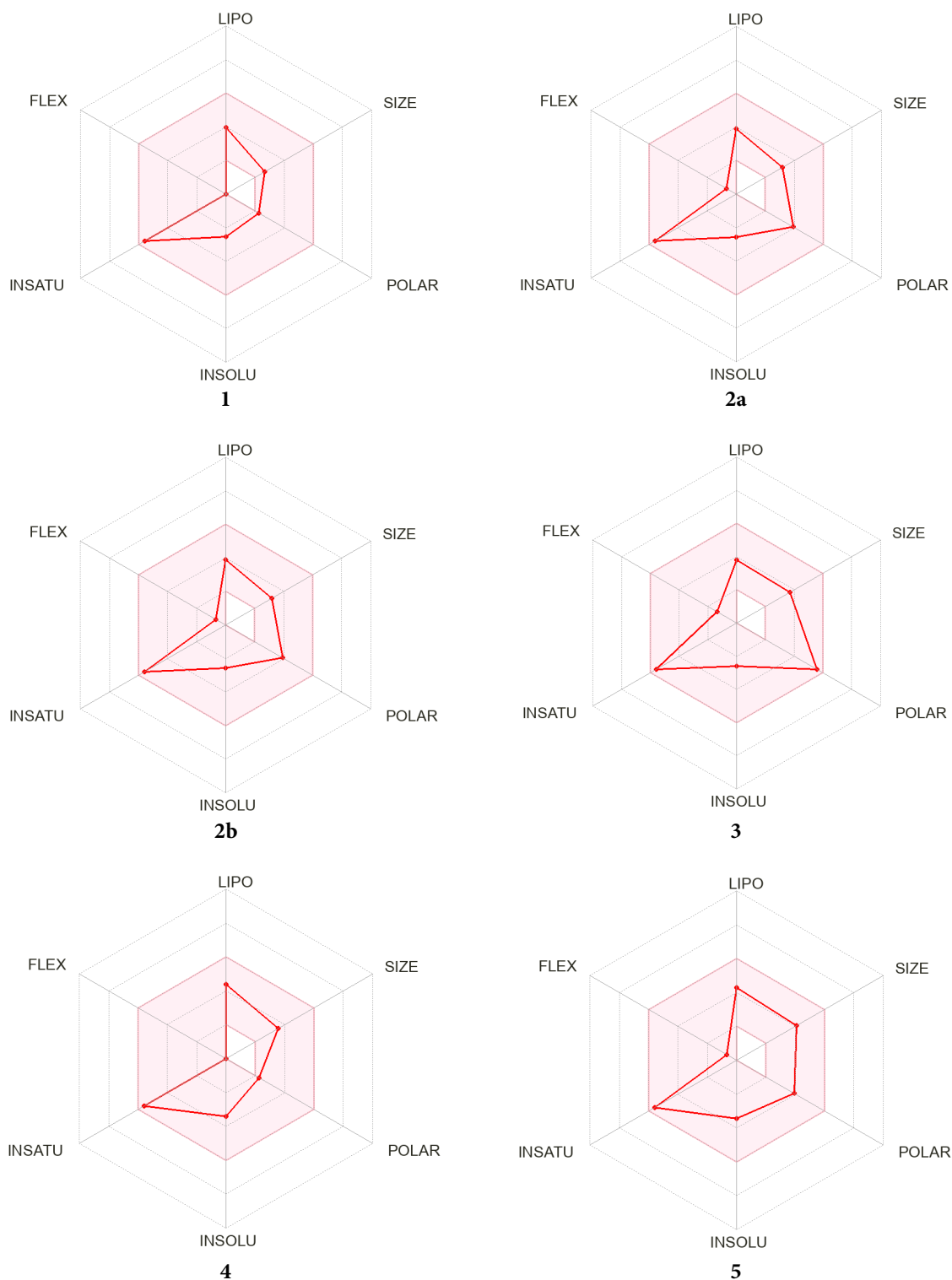
**Table 2.** Pharmacokinetic parameters of compounds 1–5

Compound	Inhibition				
	CYP1A2	CYP2C19	CYP2C9	CYP2D6	CYP3A4
<b>1</b>	+	-	-	-	-
<b>2a</b>	+	-	-	-	-
<b>2b</b>	+	-	-	-	-
<b>3</b>	+	-	-	-	-
<b>4</b>	+	-	-	-	-
<b>5</b>	+	-	-	-	-

Abbreviations: '+' acts as an inhibitor; '-' does not act as an inhibitor.

Figure 3 also clearly represents the results obtained. It shows the bioavailability radars for the compounds under study. It illustrates the compounds' compliance with drug-likeness criteria across six key physicochemical properties, including lipophilicity (from -0.7 to +5.0), size (molecular weight from 150 to 500 g/mol), polarity (from 20 to 130 Å<sup>2</sup>), solubility (no more than 6), saturation (proportion of carbon atoms in *sp*<sup>3</sup> hybridisation of at least 0.25), and conformational flexibility (no more than nine rotating bonds) [19]. The molecules agree with all the necessary criteria, confirming their potential as bioavailable agents. Based on the data presented in Table 1 and Figures 2 and 3, we assume the compounds possess good ADME properties and high bioavailability.

Thus, an *in silico* analysis of the synthesised 3,4-dihydro-1*H*-oxazino[4,3-*a*]benzimidazole derivatives revealed their cytotoxic potential against the nervous and respiratory systems. It suggests these compounds may be effective against gliomas and lung cancer.



**Fig. 3.** Radar chart of the bioavailability of compounds **1**, **2a**, **2b**, **3**, **4**, and **5**. The graphs show the parameters LIPO (lipophilicity), SIZE (molecular weight), POLAR (polarity), INSOLO (insolubility), INSATU (unsaturation), and FLEX (conformational flexibility). The pink area corresponds to the ideal bioavailability values for oral administration; the red line indicates the actual value for the compound under study.

At the same time, full compliance with Lipinski's rule, a favourable ADME profile, and the ability of most compounds to cross the blood-brain barrier confirm the promise of their further investigation as oral agents, primarily for the treatment of central nervous system tumours. Those *in silico* molecular profiling plays a key role in the early stages of drug candidate



development, enabling the elimination of unpromising structures and the optimisation of ligands before resource-intensive *in vitro* experiments are conducted. The use of this approach demonstrated the value of further biological studies on 3,4-dihydro-1*H*-oxazino[4,3-*a*]benzimidazole and suggested that these compounds are the candidates for potential anticancer agents.

### Experimental part

#### ***In silico* assessment of the toxicological and cytotoxic profile of condensed benzimidazole derivatives 1–5.**

The toxicological and cytotoxic profiles of the condensed benzimidazole derivatives 1–5 were assessed using the ProTox 3.0 web server (<https://tox.charite.de>). This program uses molecular similarity models and machine learning to predict 61 toxicity indicators, such as acute toxicity, organotoxicity, clinical toxicity, molecular initiating events (MIE), adverse effects (Tox21), a number of other toxicological endpoints, and non-target toxicity parameters [21].

#### ***In silico* assessment of the toxicological and cytotoxic profile of condensed benzimidazole derivatives 1–5.**

The pharmacokinetic properties of the condensed benzimidazole derivatives 1–5 were analysed using software from the Swiss Institute of Bioinformatics, available on the SwissADME online portal (<http://www.swissadme.ch>) [19].

The SwissADME program is based on a combination of empirical models, quantitative structure-activity relationships (QSARs), and physicochemical descriptors for predicting the pharmacokinetic properties of small molecules. It integrates algorithms such as BOLED (for assessing lipophilicity based on logP), iLOGP (a physical model based on free energy), the Lipinski, Ghose, Weber and Muegge rules for assessing drug-like properties, the models for solubility, absorption (including Caco-2 and P-gp), hepatotoxicity and synthetic accessibility (SAscore). These methods rely on extensive databases of experimental data and machine learning.

### Conflict of interest

*The authors declare that there are no conflicts of interest to report in this article.*

### Funding

*The research was performed by Yaroslavl State Medical University, a federal state budgetary educational institution of higher education under the Ministry of Health of the Russian Federation as part of a state assignment for scientific research and development for 2025. The topic of the research is: ‘Development of new drugs for targeted chemotherapy of oncological diseases based on condensed benzimidazole derivatives with a nodal nitrogen atom.’*



## References

1. **Ersan R.H., Kuzu B., Yetkin D., Alagoz M.A., Dogen A., Burmaoglu S.** 2-Phenyl substituted Benzimidazole derivatives: Design, synthesis, and evaluation of their antiproliferative and antimicrobial activities. *Med. Chem. Res*, 2022, 16(31), 1192-1208. DOI: 10.1007/s00044-022-02900-3.
2. **Pham E.C., Le Thi T.V., Ly Hong H.H., Vo Thi B.N., Vong L.B., Vu T.T., Vo D.D., Tran Nguyen N.V., Bao Le K.N., Truong T.N.** N,2,6-Trisubstituted 1*H*-benzimidazole derivatives as a new scaffold of antimicrobial and anticancer agents: design, synthesis, *in vitro* evaluation, and *in silico* studies. *RSC Adv.*, 2022, 13(1), 399-420. DOI:10.1039/d2ra06667j.
3. **Bansal S., Gaur R., Bhardwaj H., Kumar N., Sharma G.K., Mishra S.S.** Synthesis, biological evaluation, and molecular docking studies of benzimidazole derivatives substitutes as new antimicrobial agents. *JDDMC*, 2024, 10(2), 54-66. DOI: 10.11648/j.jddmc.20241002.12.
4. **Ahmed A.E.R., Hassan Y.A.-E.** Benzimidazole derivatives as potential chemotherapeutic agents. *Curr. Drug Ther.* 2013, 8(1), 1-14. DOI: 10.2174/1574885511308010001
5. **Akhtar W., Khan M.F., Verma G., Shaquiquzzaman M., Rizvi M.A., Mehdi S.H., Akhter M., Alam M.M.** Therapeutic evolution of benzimidazole derivatives in the last quinquennial period. *Eur. J. Med. Chem.*, 2017, 126, 705-753. DOI: /10.1016/j.ejmech.2016.12.010
6. **Begunov R.S., Egorov D.O., Chetvertakova A.V., Savina L.I., Zubishina A.A.** Antibacterial activity of the halogenand nitro derivatives of benzimidazole against *Bacillus Subtilis*. *Antibiot. Khimioter.*, 2023, 68(3-4), 19-24. DOI: 10.37489/0235-2990-2023-68-3-4-19-24.
7. **Begunov R.S., Zaitseva Y.V., Sokolov A.A., Egorov D.O., Filimonov S.I.** Synthesis and Antibacterial Activity of 1,2,3,4-Tetrahydro- and Pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles. *Pharm. Chem. J.*, 2022, 56(1), 22–28. DOI:10.1007/s11094-022-02596-0
8. **Nandwana N.K., Singh R.P., Patel O.P.S., Dhiman S., Saini H.K., Jha P.N., Kumar A.** Design and Synthesis of Imidazo/Benzimidazo[1,2-*c*]quinazoline Derivatives and Evaluation of Their Antimicrobial Activity. *ACS Omega*, 2018, 3(11), 16338-16346. DOI: 10.1021/acsomega.8b01592.
9. **Mohamed B.G., Abdel-Alim A.M., Hussein M.A.** Synthesis of 1-acyl-2-alkylthio-1,2,4-triazolobenzimidazoles with antifungal, anti-inflammatory and analgesic effects. *Acta Pharm.* 56(1) 31-48.
10. **Huo X., Hou D., Wang H., He B., Fang J., Meng Y., Liu L., Wei Z., Wang Z., Liu F.W.** Design, synthesis, *in vitro* and *in vivo* anti-respiratory syncytial virus (RSV) activity of novel oxizine fused benzimidazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, 2021, 224, Article 113684. DOI: 10.1016/j.ejmech.2021.113684.
11. **Wang H., Meng Y., Yang J., Huang H., Zhao Y., Zhu C., Wang C., Liu F.W.** Design, synthesis and antitumour activity of novel 5(6)-amino-benzimidazolequinones containing a fused morpholine. *Eur. J. Med. Chem.*, 2022, 238, Article 114420. DOI: 10.1016/j.ejmech.2022.114420.
12. **Aleksandrova Y., Savina L., Shagina I., Lyubina A., Zubishina A., Makarova S., Bagylly A., Khokhlov A., Begunov R., Neganova M.** New Dihalogenated Derivatives of Condensed Benzimidazole Diones Promotes Cancer Cell Death Through Regulating STAT3/HK2 Axis/Pathway. *Molecules*, 2025, 30(21), 4150. DOI: 10.3390/molecules30214150
13. **Begunov R.S., Aleksandrova Y.R., Shagina I.A., Kucherenko M.V., Pelyovin P.S., Khokhlov A.L., Neganova M.E.** Cytotoxicity of a new condensed benzimidazole-dione derivative against tumor and normal cell lines. *Acta Biomedica Scientifica*, 2025;10(6):12-19. (In Russ.) DOI: 10.29413/ABS.2025-10.6.2
14. **Sondhi S.M., Rajvanshi S., Johar M., Bharti N., Azam A., Singh A.K.** Anti-inflammatory, analgesic and antiamebic activity evaluation of pyrimido[1,6-*a*]benzimidazole derivatives synthesized by the reaction of ketoisothiocyanates with mono and diamines. *Eur. J. Med. Chem.*, 2002, 37(10), 835-843. DOI:10.1016/s0223-5234(02)01403-4.
15. **Sondhi S. M., Rani R., Singh J., Roy P., Agrawal S. K., Saxena A. K.** Solvent free synthesis, anti-inflammatory and anticancer activity evaluation of tricyclic and tetracyclic benzimidazole derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, 20(7), 2306-2310. DOI:10.1016/j.bmcl.2010.01.147.



16. **Begunov R.S., Savina L.I., Astafieva D.A.** Intramolecular amination of *ortho*-nitro-*tert*-anilines as a method for the synthesis of condensed benzimidazole derivatives with a nodal nitrogen atom. *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*, 2025, 6(1), 88-98. DOI:10.52957/2782-1900-2025-6-1-88-98
17. **Kucherenko M.V., Savina L.I., Begunov R.S., Zubishina A.A., Gracheva E.L.** Regioselectivity of the  $S_EAr$  reaction of 8-chloro-3,4-dihydro-1H-[1,4]oxazino[4,3-a]benzimidazole. *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*, 2025, 6(4), 126-136. DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-4-126-136
18. **Balani S.K., Miwa G.T., Gan L.S., Wu J.T., Lee F.W.** Strategy of utilizing in vitro and in vivo ADME tools for lead optimization and drug candidate selection. *Curr Top Med Chem.* 2005, 5(11), 1033-1038. DOI:10.2174/156802605774297038
19. **Daina A., Michielin O., Zoete V.** SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Sci. Rep.*, 2017, 7, Article 42717. DOI: 10.1038/srep42717
20. **Manikandan P., Nagini S.** Cytochrome P450 Structure, Function and Clinical Significance: A Review. *Curr Drug Targets.* 2018, 19(1), 38-54. DOI: 10.2174/1389450118666170125144557
21. **Banerjee P., Kemmler E., Dunkel M., Preissner R.** ProTox 3.0: a webserver for the prediction of toxicity of chemicals. *Nucleic Acids Res.*, 2024, 52(W1), W513-W520. DOI: 10.1093/nar/gkae303

Received 28.01.2026

Approved after reviewing 25.02.2026

Accepted 05.03.2026



**ОТ ХИМИИ  
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ  
ЗА  
ШАГОМ**

**ТОМ 7, ВЫПУСК 1, 2026**