



ISSN 2782-1900

**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 7
ВЫПУСК**

3

2026

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 7
Выпуск 3**

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. ИЛЫН (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 3**

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

- 8 К 85-летию академика РАН Валерия Павловича Мешалкина
- 11 *Хлопотинин А.И., Чувакова И.М., Тихонов И.В., Чиркова Ж.В., Бегунов Р.С.*
Синтез УФ-абсорбентов на основе *N*-(2-аминоарил)производных бензотриазола
- 22 *Мигалкина А.В., Проскурина И.К., Васильева Е.А., Шетнев А.А., Тарасенко М.В., Чиркова Ж.В.*
Синтез, антиоксидантная активность и спектральная характеристика (Е)-3-арил-5-(арилэтенил)-1,2,4-оксадиазолов
- 34 *Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Афинеевский А.В.*
Гидрирование тиюфена на каталитических хемосорбентах состава ZnO/CuO/Cu
- 44 *Кольцов И.Г., Ильин А.А., Терешко А.Е., Рундин А.В., Милославская В.В., Селиверстова М.В., Варгасова С.В., Дмитриев К.Е.*
Воднодисперсионный лакокрасочный материал специального назначения
- 54 *Колосова А.Н., Терешко А.Е., Ильин А.А.*
Изучение влияния синергизма или конкуренции взаимодействия систем ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ
- 61 *Волжанкина К.А., Невиницын В.Ю., Доронин Я.И., Чуткова Я.Н., Галанин Н.Е.*
Синтез и физико-химическая характеристика диэтаноламидов жирных кислот на основе растительных масел: кинетика процесса, аналитический контроль
- 70 *Бобоназарзода Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Мираминзода Ф.*
Цистеинатные координационные соединения меди (II), модели процессов их образования
- 83 *Мосов А.О., Воронина С.Ю., Власов В.В.*
Влияние стабилизаторов на физико-механические и электрофизические свойства ПКМ
- 95 *Смирнова А.А., Смирнов Д.В., Румянцев Р.Н.*
Влияние химического состава медьцинкалюминиевого катализатора, полученного методом механохимического синтеза, на его текстурные свойства
- 102 *Шубина А.А., Орлова Т.Н.*
Исследование и оценка процесса комплексообразования в системе «хлорид лантана(III) – аскорбиновая кислота



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 113 *Khlopotinin A.I., Chuvakova I.M., Tikhonov I.V., Chirkova Zh.V., Begunov R.S.*
Synthesis of UV absorbers based on N-(2-aminoaryl)benzotriazole derivatives
- Migalkina A.V., Proskurina I.K., Vasilyeva E.A., Shetnev A.A., Tarasenko M.V., Chirkova Zh.V.*
123 Synthesis, antioxidant activity, and spectral characterization of
(*E*)-3-aryl-5-(arylethenyl) - 1,2,4-oxadiazoles
- Salnikova N.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V., Afineevsky A.V.*
134 Hydrogenation of thiophene on catalytic chemosorbents of ZnO/CuO/Cu
composition
- Koltsov I.G., Ilyin A.A., Tereshko A.E., Rundin A.V., Miloslavskaya V.V., Seliverstova M.V., Vargasova S.V., Dmitriev K.E.*
143 Water-dispersible coating material for special purposes
- Kolosova A.N., Tereshko A.E., Ilyin A.A.*
152 Synergistic and antagonistic effects in the interaction of ionic and nonionic surfactant
systems
- Volzhankina K.A., Nevinitsyn V.Y., Doronin Ya.I., Chutkova Ya.N., Galanin N.E.*
159 Synthesis and physicochemical characterization of fatty acid diethanolamides based
on vegetable oils: process kinetics and analytical control
- Bobonazarzoda G.B., Davlatshoeva Dzh.A., Rakhimova M., Miraminzoda F.*
168 Cysteinate coordination compounds of copper (II), models of their formation
processes
- Mosov A.O., Voronina S.Yu., Vlasov V.V.*
180 Effect of stabilizers on the physical-mechanical and electrophysical properties of PCM
- Smirnova A.A., Smirnov D.V., Rumyantsev R.N.*
191 Effect of the chemical composition of a copper–zinc–aluminum catalyst obtained by
mechanochemical synthesis on its textural properties
- Shubina A.A., Orlova T.N.*
198 Assessment of the complex formation process in the “Lanthanum(III) chloride –
ascorbic acid” system



К 85-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА РАН ВАЛЕРИЯ ПАВЛОВИЧА МЕШАЛКИНА



Академик РАН Валерий Павлович Мешалкин – выдающийся ученый, крупный организатор науки и высшего инженерно-технического образования, основатель и признанный лидер нового научного направления в химической технологии, связанного с теоретическими основами цифровизированного инжиниринга и логистики энергоресурсосберегающих экологически безопасных химико-технологических систем. Его многолетняя научная, педагогическая и общественная деятельность внесла значительный вклад в развитие отечественной химической науки, подготовку высококвалифицированных кадров и укрепление научно-технологического потенциала России.

Валерий Павлович Мешалкин родился 31 августа 1941 года в городе Шацке Рязанской области. Его жизненный путь с самого начала был неразрывно связан с трагическими и героическими страницами истории нашей страны. Отец будущего ученого, Павел Алексеевич Мешалкин, с октября 1941 года участвовал в боях под Волоколамском и Вязьмой и погиб 5 мая 1943 года. Эти обстоятельства во многом определили высокую гражданскую ответственность, внутреннюю собранность и преданность делу, которые на протяжении всей жизни отличали Валерия Павловича.

В 1958 году он с серебряной медалью окончил среднюю школу № 130 Советского района Москвы и поступил на инженерный физико-химический факультет Московского химико-технологического института имени Д.И. Менделеева. После первого курса, в 1959 году, перевелся на вновь созданный факультет автоматики и вычислительной техники Московского энергетического института, который окончил с отличием в 1964 году. Уже в студенческие годы проявились его интерес к сложным техническим системам и стремление к научному поиску: с 1961 года он начал работать техником в лаборатории самонастраивающихся систем автоматического управления в химической промышленности.

В 1964 – 1968 годах В.П. Мешалкин работал инженером в Особом конструкторском бюро МЭИ, где участвовал в обработке телеметрической информации с бортов космических кораблей и межпланетных станций. Этот период стал важным этапом формирования его как инженера-исследователя, способного решать задачи на стыке автоматизации, вычислительной техники и химической технологии.

В 1968 году по рекомендации профессора А.И. Родионова он был принят в аспирантуру кафедры кибернетики химико-технологических процессов МХТИ имени Д.И. Менделеева, созданной академиком АН СССР В.В. Кафаровым. С этого времени научно-педагогическая деятельность В.П. Мешалкина неразрывно связана с



Менделеевским университетом, где он прошел путь от аспиранта и ассистента до профессора, заведующего кафедрой и директора Международного института логистики ресурсосбережения и технологической инноватики.

В ноябре 1971 года В.П. Мешалкин защитил кандидатскую диссертацию, а в ноябре 1983 года – докторскую диссертацию. С 1985 по 1995 год он работал профессором кафедры кибернетики химико-технологических процессов, а с 2005 года получил аттестат профессора по специальности «Экономика и организация производства». В 2006 году он избран членом-корреспондентом РАН, а в 2016 году – академиком РАН по Отделению химии и наук о материалах.

Научные интересы В.П. Мешалкина охватывают широкий круг фундаментальных и прикладных проблем химической технологии, автоматизированного проектирования, оптимального управления, логистики и ресурсосбережения. Им и его научной школой сформировано новое научное направление, связанное с цифровизированным инжинирингом и логистическим управлением эксплуатацией энергоресурсосберегающих высоконадежных химико-технологических систем. В центре его исследований – применение теории графов, методов искусственного интеллекта, компьютерного моделирования и интеллектуально-вычислительных технологий для анализа, синтеза и оптимизации сложных химико-технологических и нефтегазохимических производств.

Особое место в его деятельности занимает разработка научно-методологических основ цифровизированного инжиниринга, методов автоматизированного анализа и синтеза ресурсосберегающих химических систем, подходов к обеспечению их надежности и экологической безопасности, а также методов логистического управления цепями поставок химической продукции. Под его руководством созданы оригинальные методические и программные решения для автоматизированного проектирования, диагностики, управления и эколого-экономической оптимизации химических и нефтеперерабатывающих производств.

Результаты исследований академика В.П. Мешалкина и его учеников нашли практическое применение при решении важнейших задач повышения энерго- и ресурсоэффективности, надежности и экологической безопасности производств карбамида, метанола, аммиака, серной и азотной кислот, аммофоса, аммиачной селитры, хлора и каустической соды, хлорметанов, перхлоруглеродов, органических красителей, бензинов, минеральных масел и ряда других продуктов химической и нефтехимической промышленности. Разработанные им подходы использованы при создании малоотходных технологических схем, систем оптимального управления, экспертных систем технической диагностики и автоматизированных комплексов эколого-экономической оптимизации.

Большое значение в научной биографии В.П. Мешалкина имеет его многолетняя работа в научных учреждениях Российской академии наук. С 2003 года он является главным научным сотрудником Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, а с 2022 года – также главным научным сотрудником Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН. Здесь он ведет



исследования по физико-химическим и компьютерным методам анализа текстуры композиционных наноматериалов, цифровизированному физико-химическому инжинирингу и компьютерной химической технологии.

В.П. Мешалкин активно развивает международное научное сотрудничество. Он неоднократно работал и стажировался в университетах и научных центрах Великобритании, Италии, Германии, Испании, Ирландии, Китая, Венгрии, Чехии, Украины и других стран. С 1973 года он регулярно выступает с докладами на международных конференциях в США, Канаде, странах Европы и Азии, представляя отечественную научную школу на высоком профессиональном уровне.

Высокий вклад внесен В.П. Мешалкиным в развитие научно-образовательных программ. Он является автором и руководителем оригинальных учебных курсов, неоднократным победителем конкурса «Лучший лектор» РХТУ, научным руководителем магистерских программ и наставником молодых исследователей. Под его руководством подготовлены 17 докторов наук и 110 кандидатов наук. Многие его ученики стали руководителями крупных производственных коллективов, продолжая и развивая заложенные им традиции.

Научное наследие академика РАН В.П. Мешалкина чрезвычайно широко. Он является автором более 1250 научных трудов, включая монографии, учебники, статьи, патенты и свидетельства о регистрации программ для ЭВМ. Его работы получили признание в России и за рубежом, а сам он вошел в число наиболее цитируемых и продуктивных российских ученых в области химической технологии и химической промышленности.

Валерий Павлович Мешалкин сегодня ведет активную научно-организационную и общественную деятельность. Он занимает ответственные посты в научных и диссертационных советах, редакционных коллегиях ведущих журналов, участвует в работе профессиональных и общественных организаций, вносит вклад в развитие экспертизы, аттестации кадров и популяризацию научных знаний. Его труд отмечен высокими государственными и профессиональными наградами, в том числе званиями Заслуженного деятеля науки и Заслуженного работника высшей школы Российской Федерации, Премией Президента Российской Федерации в области образования, Премией Правительства Российской Федерации в области науки и техники, а также рядом других наград и отличий.

Сегодня академик РАН В.П. Мешалкин продолжает плодотворно трудиться, оставаясь эталоном научной инициативы и гражданской ответственности. Его деятельность служит ярким примером беззаветного служения отечественной науке, высшей школе и делу подготовки новых поколений инженеров и исследователей.

Коллеги, ученики и единомышленники с глубоким уважением и признательностью поздравляют Валерия Павловича Мешалкина с 85-летним юбилеем, желают ему крепкого здоровья, благополучия, неиссякаемой энергии, новых научных достижений и дальнейших успехов во благо российской науки и образования.



Научная статья

УДК 547.791.8

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-11-21

СИНТЕЗ УФ-АБСОРБЕРОВ НА ОСНОВЕ N-(2-АМИНОАРИЛ)ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛА

А.И. Хлопотинин¹, И.М. Чувакова¹, И.В. Тихонов¹,
Ж.В. Чиркова², Р.С. Бегунов¹

Александр Игоревич Хлопотинин, канд. хим. наук, инженер-химик; Ирина Михайловна Чувакова, студент; Иван Викторович Тихонов, канд. хим. наук, доц.; Жанна Вячеславовна Чиркова, докт. хим. наук, проф.; Роман Сергеевич Бегунов, канд. хим. наук, доц.

¹ ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», 150003, Россия, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14, beginov@bio.uniylar.ac.ru

² ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88, chirkovazhv@ystu.ru

Ключевые слова:

УФ-абсорберы,
N-(2-аминоарил)-
бензотриазолы,
реакция S_NAr ,
восстановление,
УФ спектры, диапазон
длин волн 280-200 нм,
315-280 нм и 400-315 нм,
квантово-химическое
моделирование

Аннотация. В ходе реакций ароматического нуклеофильного замещения и восстановления получены смеси 1-(2-NH₂-4-CF₃-фенил)-1H- и 2-(2-NH₂-4-CF₃-фенил)-2H-бензотриазола, содержащие 1- и 2-замещенные изомеры в различных соотношениях. Изучена интенсивность УФ абсорбции смесями данных аминсоединений. Все смеси аминсоединений бензотриазола обладали абсорбцией в диапазонах 280-200 нм, 315-280 нм и 400-315 нм. С увеличением содержания в смеси 2-замещенного изомера способность поглощать UVA и UVB излучение усиливалась. При преобладании в смеси 1-замещенного производного более интенсивно абсорбировались UVC лучи. Наиболее перспективной оказалась смесь, содержащая 1- и 2-замещенные изомеры в соотношении 1 : 0.49, которая обладала сплошной и значительной абсорбцией во всем изучаемом диапазоне УФ спектра. По результатам квантовохимических расчетов показано, что гипсохромный сдвиг максимумов поглощения в УФ-спектре 1-замещенного изомера обусловлен стерическими затруднениями, которые делают молекулу существенно неплоской и нарушают сопряжение между бензотриазольным и анилиновым фрагментами. Это приводит к увеличению энергетической щели между ВЗМО и НВМО и возрастанию энергии электронных переходов.

Для цитирования:

Хлопотинин А.И., Чувакова И.М., Тихонов И.В., Чиркова Ж.В., Бегунов Р.С. Синтез УФ-абсорбентов на основе N-(2-аминоарил)производных бензотриазола // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 11-21. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>



возбуждённого синглетного состояния уменьшает выход фотореакции и флуоресценции. Константа скорости фотохимической реакции остаётся неизменной [17].

Ранее нами был разработан способ совместного синтеза и разделения 1-(2-аминоарил)-1*H*- и 2-(2-аминоарил)-2*H*-бензотриазолов. Была изучена их способность поглощать УФ-излучение [18]. Оказалось, что 1-(2-аминоарил)-1*H*-бензотриазолы эффективнее поглощали ультрафиолет С, в то время как 2-(2-аминоарил)-2*H*-бензотриазолы – ультрафиолет В и А. По способности абсорбировать UVC-лучи 1-(2-аминоарил)-1*H*-бензотриазолы превосходили коммерческий светостабилизатор Tinuvin P (2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазол). 2-(2-Аминоарил)-2*H*-бензотриазолы были более эффективными УФ-абсорберами, чем Tinuvin P, в средневолновой области УФ-спектра. По способности поглощать UVA-лучи 2-аминоарилзамещенные бензотриазолы демонстрировали результаты, сравнимые с Tinuvin P.

Основная часть

В продолжение ранее проведенных исследований были получены смеси 1-(2-NH₂-4-CF₃-фенил)-1*H*- (4) и 2-(2-NH₂-4-CF₃-фенил)-2*H*-бензотриазола (4'), содержащие 1- и 2-замещенные изомеры в различных соотношениях, и изучена интенсивность их УФ-абсорбции.

Цель данной работы – оценить эффективность использования смесей УФ-поглотителей по сравнению с индивидуальными N-(2-аминоарил)производными бензотриазола. Применение смесей позволит избежать достаточно сложной и трудоёмкой стадии разделения изомеров и, соответственно, исключить потери при их выделении.

Смеси изомерных аминов 4 и 4' получали в ходе реакции ароматического нуклеофильного замещения 1*H*-бензотриазола (1) с 2-нитро-4-(трифторметил)-1-хлорбензолом (2) с последующим восстановлением изомерных нитросоединений 3 и 3' (схема 2).

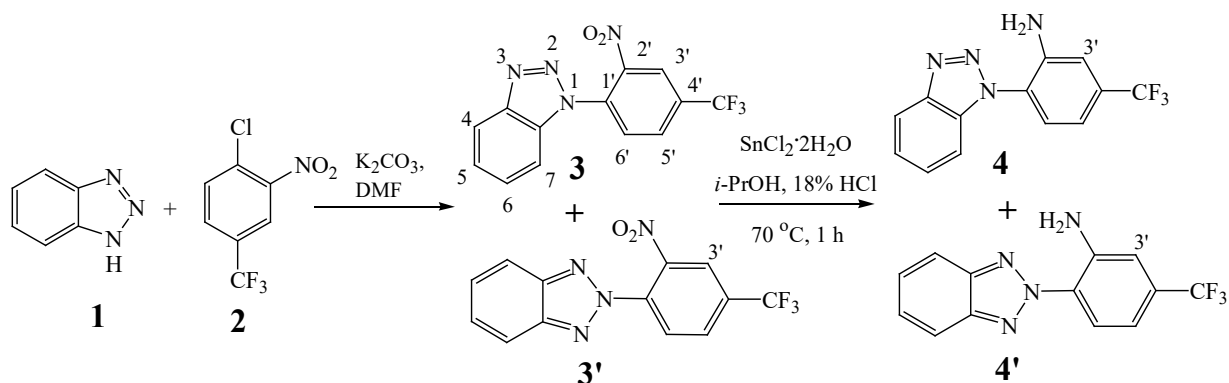


Схема 2

Для синтеза смесей, содержащих нитропродукты 3 и 3' в различных соотношениях, реакцию S_NAr проводили в ДМФА в присутствии K₂CO₃ при различных температурах (табл. 1).



Таблица 1. Влияние температуры на соотношение **3** и **3'**, образующихся в ходе реакции S_NAr 1*H*-бензотриазола (**1**) с 2-нитро-4-(трифторметил)-1-хлорбензолом (**2**)

№	Температура, °C	Время реакции, ч	Суммарный выход, %	Соотношение* 3 и 3'
1	40	6	92	1 : 0.50
2	50	5	94	1 : 0.46
3	60	4	93	1: 0.37
4	70	2	95	1: 0.32
5	80	1.5	97	1 : 0.26

* - согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии

На рис. 2 представлен фрагмент ^1H ЯМР спектра смеси нитропродуктов **3** и **3'**, полученной при 40 °C. Соотношение продуктов **3** и **3'** определялось как соотношение интегрированных площадей пиков сигналов протонов 1-(2-нитроарил)- и 2-(2-нитроарил)бензотриазолов. В качестве характеристичного был выбран сигнал наименее экранированного протона $H^{3'}$ N-арильного фрагмента.

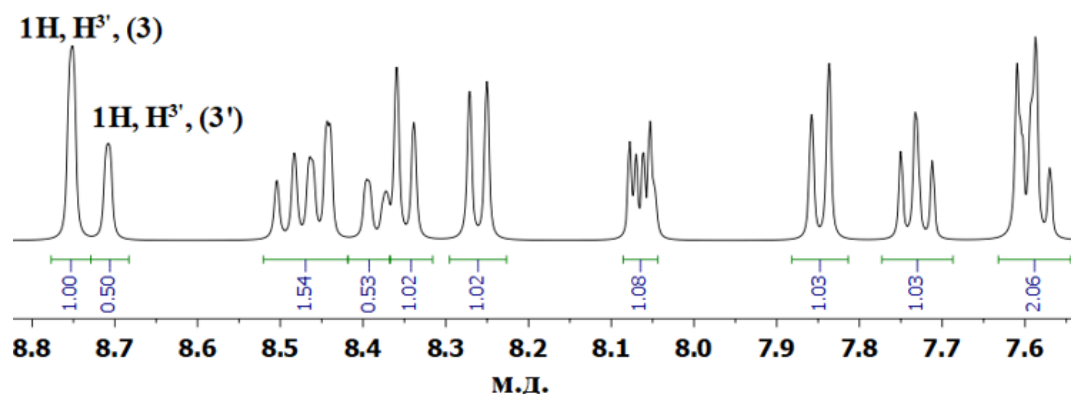


Рис. 2. Фрагмент ^1H ЯМР спектра смеси нитропродуктов **3** и **3'** (реакция S_NAr , 40 °C)

^1H ЯМР Спектры 1-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-1*H*- (**3**) и 2-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-2*H*-бензотриазола (**3'**), а также 1-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-1*H*- (**4**) и 2-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-2*H*-бензотриазола (**4'**), выделенных в индивидуальном виде приведены в работе [19] и в Electronic supplementary materials статьи [18].

При получении смеси 1-(2-NH₂-4-CF₃-фенил)-1*H*- и 2-(2-NH₂-4-CF₃-фенил)-2*H*-бензотриазолов (**4** и **4'**) использовались ранее предложенные нами для эффективного восстановления моно- и полинитроароматических соединений различного строения условия: SnCl₂·H₂O, кислая водно-спиртовая среда [20-23].

Реакцию восстановления проводили 1 ч, внося раствор восстановителя в 18% HCl в раствор смеси нитросоединений **3** и **3'** в пропан-2-оле при 70 °C (схема 2). Содержание аминокпродуктов **4** и **4'** согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 3, табл. 2) в реакционной массе было примерно такое же, как и соотношение исходных нитросоединений **3** и **3'** (рис. 2) в восстанавливаемой смеси.

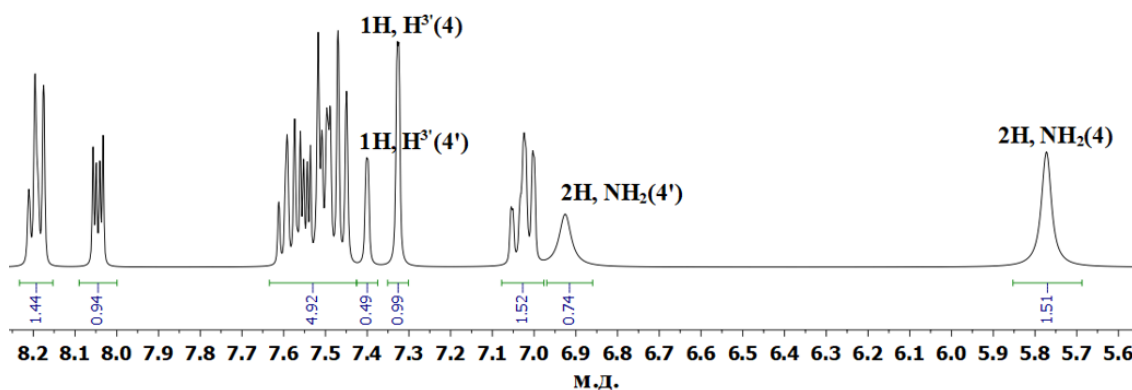


Рис. 3 Фрагмент ^1H ЯМР спектра смеси аминокпродуктов **4** и **4'** реакции восстановления смеси нитросоединений **3** и **3'**

Таблица 2. Суммарный выход и соотношение аминоксоединений **4** и **4'** в смеси, полученной при восстановлении смеси нитросоединений **3** и **3'**

№	Смесь 3 и 3' , полученная при температуре, °С	Суммарный выход 4 и 4' , %	Соотношение* 4 и 4'
1	40	98	1 : 0.49 (смесь A)
2	50	97	1 : 0.44 (смесь B)
3	60	98	1: 0.35 (смесь B)
4	70	99	1: 0.31 (смесь Г)
5	80	98	1 : 0.23 (смесь Д)

* - согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии

Для установления перспективности использования полученных смесей аминокпроизводных бензотриазола **4** и **4'** в качестве УФ-абсорберов были записаны электронные спектры поглощения в области 200-400 нм. Для сравнения применяли 1-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-1*H*-бензотриазол (**4**) и 2-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-2*H*-бензотриазол (**4'**), выделенные в индивидуальном виде. Значения коэффициентов молярной экстинкции, соответствующих максимумам поглощения в коротко-, средне- и длинноволновой области УФ-спектра, веществ **4** и **4'** и их смесей приведены в таблице 3.

Таблица 3. Интенсивность поглощения УФ-излучения 1-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-1*H*-бензотриазолом (**4**), 2-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-2*H*-бензотриазолом (**4'**) и их смесями

λ (нм)	ϵ , л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$					
	Смесь A	Смесь B	Смесь B	Смесь Г	Смесь Д	
280-200	32896	33219	35720	40452	42221	43590
315-280	17035	15481	13379	10259	9792	6422
400-315	11033	10865	9140	7893	4874	-

Как видно из данных таблицы, все смеси **A-Д** аминокпроизводных бензотриазола **4** и **4'** обладали абсорбцией в диапазонах 280-200 нм, 315-280 нм и 400-315 нм. С увеличением содержания в смеси 2-замещенного изомера **4'** способность поглощать UVA- и UVB-излучение усиливалась. При преобладании в смеси 1-замещенного производного **4** более интенсивно абсорбировались UVC-лучи. Следует отметить, что смеси **A** и **B** по



сравнению с индивидуальными аминосоединениями **4** и **4'** более интенсивно поглощали средневолновое УФ-излучение. Смесь **A** аминопроизводных бензотриазола **4** и **4'** обладала сплошной интенсивной абсорбцией во всём изучаемом диапазоне УФ-спектра. По этой причине её можно рекомендовать к использованию в качестве светостабилизатора для полимерных материалов в конструкциях, эксплуатирующихся в разных слоях атмосферы, например в метеозондах и других летательных аппаратах. Если сравнивать перспективность использования полученных смесей аминопроизводных бензотриазола **4** и **4'** в качестве УФ-абсорберов с индивидуальными соединениями **4** и **4'**, то можно отметить, что применение смеси **A**, содержащей 1- и 2-(2-аминоарил)замещенные бензотриазолы в соотношении 1:0.49, экономически более выгодно. Она имела схожую с индивидуальным веществом **4'** интенсивность поглощения средне- и длинноволнового УФ-излучения, достигающего поверхности Земли и запускающего фотоокислительную деградацию полимеров. В то же время получить её значительно проще, чем индивидуальный 2-(2-аминоарил)-2H-бензотриазол.

Было проведено сопоставление экспериментальных электронных спектров поглощения индивидуальных соединений **4** и **4'** (рис. 4). В ближней УФ-области для изомера **4** наблюдается гипсохромный сдвиг на ~40 нм по сравнению с изомером **4'**, сопровождаемый гипохромным эффектом (снижением ϵ на максимуме примерно в 2 раза). Это свидетельствует о возрастании энергии электронного перехода в аминопроизводном **4**.

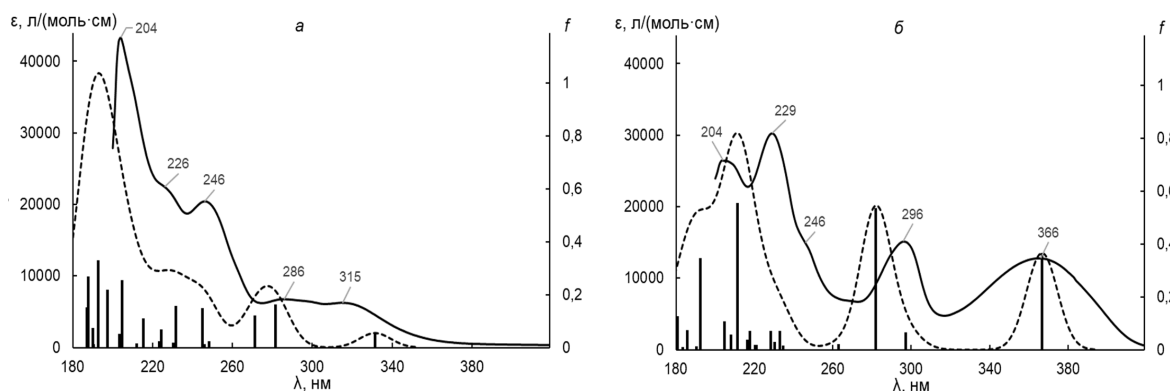


Рис. 4. Экспериментальные (—) и рассчитанные (---) электронные спектры поглощения **4** (а) и **4'** (б). Вертикальные линии – рассчитанные методом TD-DFT электронные переходы.

Для объяснения данного эффекта было проведено квантово-химическое моделирование геометрии молекул, граничных молекулярных орбиталей и электронных спектров поглощения данных веществ. Квантово-химические расчеты выполняли с использованием пакета программ ORCA версии 5.0.4 [24]. Структура молекулы **4'** близка к плоской: торсионный угол между бензимидазольным и анилиновым фрагментами равен 28° . Это обеспечивает высокую степень сопряжения между данными фрагментами. В то же время в структуре **4** торсионный угол составляет 56° , что обусловлено взаимным отталкиванием пространственно сближенных атомов водорода в положениях 7 и 6'. В результате нарушается сопряжение между бензимидазольным и анилиновым фрагментами и возрастает энергетическая щель между ВЗМО и НВМО: 4.39 эВ для **4** и 3.88 эВ для **4'**. Нарушение сопряжения наглядно можно проследить по виду граничных молекулярных орбиталей (рис. 5).

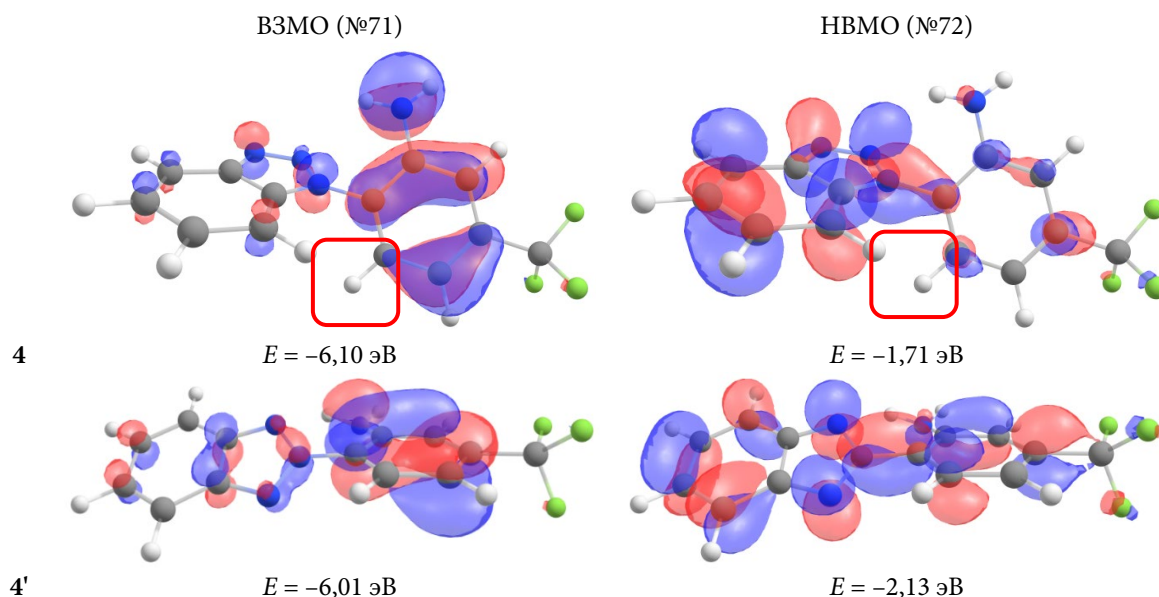


Рис. 5. Вид граничных молекулярных орбиталей соединений **4** и **4'**. Красной рамкой выделены пространственно сближенные атомы водорода в положениях 7 и 6' в соединении **4**.

ВЗМО в обеих молекулах преимущественно локализованы на анилиновом фрагменте. Вклад бензотриазольного фрагмента в ВЗМО незначителен, но в **4'** он несколько выше за счет более плоской структуры. Как следствие, энергия ВЗМО в **4'** за счет несколько большей степени сопряжения на 0,09 эВ выше, чем в **4**. В то же время НВМО молекулы **4'** является сильно делокализованной, а в **4** НВМО существенно локализована на бензотриазольном фрагменте. Нарушение сопряжения в НВМО неплоской структуры **4** приводит к существенному увеличению ее энергии (на 0,42 эВ), что является основной причиной более высокой энергии электронного перехода и гипсохромного сдвига в ближней УФ-области спектра для молекулы **4**.

Рассчитанные методом TD-DFT электронные спектры поглощения хорошо согласуются с экспериментальными (рис. 4). Расчётные спектры построены с использованием программы Chemcraft (см. экспериментальную часть). Несмотря на отдельные расхождения положений расчетных и экспериментальных максимумов поглощения на 10-15 нм, расчетные спектры хорошо передают основные закономерности экспериментальных спектров:

- положение основных максимумов поглощения, в том числе и неразрешенных пиков (226 нм для **4** и 246 нм для **4'**);
- гипсохромный сдвиг максимумов поглощения для **4** по сравнению с **4'**;
- относительную интенсивность максимумов поглощения (достаточно высокая в областях УФ-А, УФ-В для **4'** и низкая для **4**).

Таким образом, квантово-химическое моделирование является достаточно хорошим инструментом предсказания электронных спектров поглощения и оценки предполагаемой интенсивности абсорбционной способности синтезируемых светостабилизаторов.

Для дополнительного доказательства влияния конформационных эффектов было проведено квантовохимическое моделирование плоской структуры **4** (торсионный угол между бензимидазольным и анилиновым фрагментами принудительно задан равным 0°).



В НВМО полученной структуры, как и в 4', наблюдается большая степень сопряжения между бензотриазольным и анилиновым фрагментами. Энергетическая щель между ВЗМО и НВМО для плоской структуры 4 составляет 3.89 эВ, т.е. сопоставима с неплоской структурой 4. Несмотря на это, расчётное значение первого максимума поглощения для плоской структуры 4 равно 360 нм (энергия перехода 3.44 эВ), т.е. близко к таковому для структуры 4'. По-видимому, это объясняется большей релаксацией молекулярных орбиталей при образовании первого электронного возбужденного состояния для плоской структуры 4. Таким образом, если бы молекула 4 имела плоскую структуру, она бы поглощала примерно в тех же областях, что и структура 4'. Но стерическое отталкивание между атомами водорода в положениях 7 и 6' делает плоскую структуру 4 на 24.7 кДж/моль энергетически невыгодной по сравнению с неплоской, что подтверждает определяющую роль стерических факторов в положении максимумов поглощения.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» для растворов ДМСО-*d*₆. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ¹H ЯМР δ 2.5 м.д.

Методика совместного синтеза 1-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-1*H*- (3) и 2-[2-нитро-4-(трифторметил)фенил]-2*H*-бензотриазола (3')

Для получения смеси изомеров 3/3' в различных соотношениях реакционную массу, содержащую 0.044 моль 1*H*-бензотриазола (1), 0.063 моль безводного K₂CO₃ и 0.042 моль 2-нитро-4-(трифторметил)-1-хлорбензола (2) нагревали в ДМФА (1) при 40 °С 6 ч, (2) при 50 °С 5 ч, (3) при 60 °С 4 ч, (4) при 70 °С 4 ч и (5) при 80 °С 1.5 ч. Затем реакционную массу охлаждали и выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и сушили. Полученную смесь растворяли в ацетоне и отделяли от механических примесей. После упаривания ацетона получали смеси изомерных нитропродуктов с суммарным выходом 92-97%.

Методика совместного синтеза 1-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-1*H*- (4) и 2-[2-амино-4-(трифторметил)фенил]-2*H*-бензотриазола (4')

К 0.038 моль раствору смеси изомеров 3 и 3' в 100 мл *i*-PrOH при 70 °С при перемешивании вносили раствор 0.133 моль SnCl₂·2H₂O в 50 мл 18% HCl. Через 0.5 ч *i*-PrOH упаривали. После этого реакционную массу охлаждали, обрабатывали NH₄OH до pH=8 и экстрагировали горячим хлороформом (Σ=250 мл). После отгонки хлороформа получали сухую смесь изомерных аминпродуктов 4 и 4'.

Методика приготовления растворов исследуемых образцов для УФ-спектроскопии.

Навеску образца 0.005-0.007 г растворяли в 25 мл пропан-2-ола. Затем 0.2 мл полученного раствора разбавляли 10 мл пропан-2-ола.

Методика записи спектров на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35.

В одну кювету вносили изопропанол. Для компенсации пиков поглощения примесей в спирте записывали спектр-калибровку. Далее по очереди записывали спектры исследуемых образцов.



Коэффициенты молярной экстинкции рассчитывали по формуле: $\epsilon = D/C \cdot l$, где D – оптическая плотность, C – концентрация раствора, l – длина кюветы ($l=1$ см).

Методика проведения квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты выполняли с использованием пакета программ ORCA версии 5.0.4 [24]. Оптимизацию геометрии изомеров проводили методом r^2 SCAN-3c [25] с расчетом частот колебаний для подтверждения достижения минимума на поверхности потенциальной энергии. Для оптимизации геометрии выполняли одноточечный расчет и расчет электронных переходов методом время-зависимой теории функционала плотности (TD-DFT) [26] с применением гибридного функционала B3LYP [27] с базисным набором def2-TZVP [28]. Рассчитано 20 низколежащих синглетных возбужденных состояний. Дисперсионная поправка D3 по Гримме [29] учтена для корректного описания невалентных взаимодействий. Учет влияния среды (пропан-2-ол) производили в рамках модели поляризованного континуума CPCM [30]. Визуализацию структур, молекулярных орбиталей и рассчитанных электронных спектров поглощения проводили в программе Chemcraft [31]. Профиль кривых спектров построен с применением функции распределения Гаусса (полуширина линии 18 нм).

Конфликт интересов

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

Список источников

1. Lu T., Solis-Ramos E., Yi Y., Kumosa M. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Pol. Deg. and Stab.*, 2018, 154, 203-210. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004.
2. Wypych G. Handbook of UV degradation and stabilization. Elsevier, 2020, 518 p. URL: www.sciencedirect.com/book/9781927885574/handbook-of-uv-degradation-and-stabilization.
3. Rabek J. F. Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods. Springer Science & Business Media, 2012, 664 p. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-011-1274-1>.
4. Bisht P., Pandey K.K., Barshilia H.C. Photostable transparent wood composite functionalized with an UV-absorber. *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, 189, Article 109600. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109600.
5. Cormack P.A.G., Erdemli O.C., Sankey S.W. Polymerizable UV absorbers for the UV stabilization of polyesters. I. Design, synthesis and polymerization of a library of UV absorbing monomers. *Arkivoc*, 2021, 6, 148-173. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.575.
6. Zhang Y., Naebe M. Lignin: A review on structure, properties, and applications as a light-colored UV absorber. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(4), 1427-1442. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06998.
7. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Khazraji O.S., Abdallh M., Alanazi S.A. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation. *Polymers*, 2021, 14(1), 20. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14010020>.
8. Лефедова О.В., Немцева М.П. Жидкофазная гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле с целью получения фотостабилизирующей композиции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2025, 68(9), 106-114. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.7267
Lefedova O.V., Nemtzeva M.P. Liquid-phase hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel to obtain a photo-stabilizing composition. *ChemChemTech*, 2025, 68(9), 106-114. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.7267.



9. Лефедова О.В., Немцева М.П. 2-2'-Гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол и продукты его гидрогенизации в стабилизации полистирола. *Ж. прикл. химии.*, 2012, 85(7), 1163-1167.
Lefedova O.V., Nemtseva M.P. 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole and Its Hydrogenation Products in Polystyrene Stabilization. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2012, 85(7), 1128-1132. DOI: 10.1134/S1070427212070245
10. Cui Z., Li X., Wang X., Pei K., Chen W. Structure and properties of N-heterocycle-containing benzotriazoles as UV absorbers. *J. Mol. Struct.*, 2013, 1054, 94-99. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.09.045.
11. Pijeu S., Foster D., Hohenstein E.G. Excited-state dynamics of a benzotriazole photostabilizer: 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole. *J. Phys. Chem. A.*, 2017, 121(34), 6377-6387. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b04504.
12. Kim S., Hwang T.G., Namgoong J.W., Kim H.M., Kim P.J. Effect of linker moiety on linear dimeric benzotriazole derivatives as highly stable UV absorber for transparent polyimide film. *Dyes Pigm.*, 2020, 180, Article 108469. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108469.
13. Naumov S., Herzog B., Abel B. Spectra and photorelaxation of hydroxyphenyl-benzotriazole-type UV absorbers: From monomers to nanoparticles. *J. Phys. Chem. A.*, 2020, 124(4), 625-632. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b09883.
14. Wu F., Tan S., Fang Z., Deng J., He Z., Huang C., Au C., Yi B. Substituent Effects on the Ultraviolet Absorption Properties of 2,4-Dihydroxy Dibenzophenone. *Molecules*, 2022, 27(23), Article 8169. DOI: 10.3390/molecules27238169
15. Huang Z., Ding A., Guo H., Lu G., Huang X. Construction of nontoxic polymeric UV-absorber with great resistance to UV-photoaging. *Sc. Rep.*, 2016, 6(1), 1-12. DOI: 10.1038/srep25508.
16. Pospíšil J., Nešpurek S. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25(9), P. 1261-1335 DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00029-0.
17. Merrill J.R., Bennett R.G. Influence of Intramolecular Hydrogen Bonding on Electronic De-excitation in Amidophenylbenzotriazoles. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(4), 1410-1414. DOI: 10.1063/1.1696934.
18. Бегунов Р.С., Хлопотинин А.И., Лобанова Л.В., Воронцов С.М., Савина Л.И., Данилова А.С. Новые УФ поглотители на основе N-(2-аминоарил)бензотриазолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2024, 67(11), 86-94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7070.
Begunov R.S., Khlopotinin A.I., Lobanova L.V., Vorontsov S.M., Savina L.I., Danilova A.S. New UV absorbers based on N-(2-aminoaryl)benzotriazoles. *ChemChemTech*, 2024, 67(11), 86-94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7070.
19. Хлопотинин А.И. Синтез, функционализация и свойства N-(2-аминоарил)бензотриазолов, дис. канд. хим. наук. М., 2026, 137 с.
20. Бегунов Р.С., Орлов В.Ю., Копейкин В.В. Влияние природы растворителя на ориентацию моновосстановления однозамещенных 2,4-динитробензолов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 1998, 41(5), 9-11.
Begunov R.S., Orlov V.Yu., Kopeikin V.V. Vliyanie prirody rastvoritelya na orientatsiyu monovosstanovleniya odnozameshchennykh 2,4-dinitrobenzolov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1998, 41(5), 9-11 (in Russian)
21. Rusanov A.L., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Begunov R.S., Yakovleva Y.S. Benzophenone-type unsymmetrical substituted aromatic diamines and organosoluble polyimides therefrom. *High Perform. Polym.*, 2009, 21(6), 729-743. DOI: 10.1177/0954008308099187
22. Бегунов Р.С., Валяева А.Н., Башкирова А.А., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г. Эффективный способ синтеза полиядерных тетрааминов - мономеров для полигетероариленов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, 6, 1072-1077.
Begunov R.S., Valyaeva A.N., Bashkirova A.A., Belomoina N.M., Bulycheva E.G. An effective synthesis of polynuclear tetraamines, monomers for polyheteroarylenes. *Russ. Chem. Bull.*, 2018, 67(6), 1072-1077. DOI: 10.1007/s11172-018-2182-8
23. Богданова Д.М., Савина Л.И., Бегунов Р.С. Синтез и функционализация аминопроизводных пиридо[1,2-а]бензимидазола. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2022, 3(4), 30-38. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022-3-4> (дата обращения 23.07.2026)



- Bogdanova D.M., Savina L.I. Begunov R.S.** Synthesis and functionalization of pyrido[1,2-a]benzimidazole amino derivatives. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2022, 3(4), 80-87 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022-3-4> (дата обращения 23.07.2026)
24. **Neese F.** Software update: The ORCA program system –Version 5.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2022, 12(5), e1606. DOI: 10.1002/wcms.1606
25. **Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J.-M.** r²SCAN-3c: A “Swiss army knife” composite electronic-structure method. *J. Chem. Phys.*, 2021, 154(6), 064103. DOI: 10.1063/5.0040021
26. **Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.** Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(45), 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001
27. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.*, 1988, 37(2), 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
28. **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
29. **Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.** A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132(15), 154104. DOI: 10.1063/1.3382344
30. **Barone V., Cossi M.** Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. A.*, 1998, 102(11), 1995-2001. DOI: 10.1021/jp9716997
31. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>

Поступила в редакцию 08.06.2026

Одобрена после рецензирования 01.07.2026

Принята к опубликованию 12.08.2026



Научная статья

УДК 547.793, 547.313

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-22-33

СИНТЕЗ, АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА (Е)-3-АРИЛ-5-(АРИЛЭТЕНИЛ)-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

А.В. Мигалкина¹, И.К. Проскурина¹, Е.А. Васильева^{1,2}, А.А. Шетнев^{1,3},
М.В. Тарасенко^{1,3}, Л.А. Комшина¹, Ж.В. Чиркова⁴

Анастасия Владимировна Мигалкина, студент; Ирина Константиновна Проскурина, канд. биол. наук, доцент; Елена Андреевна Васильева, аспирант, старший преподаватель; Антон Андреевич Шетнев, канд. хим. наук, доцент; Марина Владимировна Тарасенко, канд. хим. наук, ст. научный сотрудник; Людмила Александровна Комшина, канд. хим. наук, доцент; Жанна Вячеславовна Чиркова, д-р хим. наук, профессор.

¹ ФГБОУ ВО «Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского», 150000, Россия, г. Ярославль, ул. Республиканская, д. 108/1, a.shetnev@list.ru

² ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)», 119071, Россия, Москва, ул. Малая Калужская, д. 1

³ ФГБОУ ВО Ярославский государственный медицинский университет Минздрава России, 150000, Россия, г. Ярославль, ул. Революционная, д. 5

⁴ ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр-кт, д. 88, chirkovazhv@ystu.ru

Ключевые слова:

оксадиазол, олефин,
реакция Виттига,
антиоксидантная
активности

Аннотация. Статья посвящена синтезу и характеристике 5-(алкенил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолов. Схема синтеза включает две стадии: получение трифенилфосфоний хлорида и последующую его конденсацию с альдегидами. Усовершенствованы условия синтеза целевых продуктов путём замены основания, что позволило увеличить их выходы и получить ранее синтетически недоступные соединения. В спектрах ЯМР ¹H продуктов присутствуют дублеты, характерные для протонов двойной связи с константой J=16,1-16,4 Гц, свидетельствующие о E-конфигурации полученных соединений. Обнаружены флуоресцентные и антиоксидантные свойства для соединений, содержащих электронодонорные заместители.

Для цитирования:

Мигалкина А.В., Проскурина И.К., Васильева Е.А., Шетнев А.А., Тарасенко М.В., Чиркова Ж.В. Синтез, антиоксидантная активность и спектральная характеристика (Е)-3-арил-5-(арилэтенил)-1,2,4-оксадиазолов // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 22-33. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>



Введение

Реакция Виттига – метод синтеза алкенов, заключающийся во взаимодействии альдегидов или кетонов с фосфорными илидами. К преимуществам данного превращения можно отнести: региоселективность, относительно мягкие условия проведения реакции и доступность исходных реагентов [1]. Большой интерес для медицинской химии представляет синтез гетероциклических систем, содержащих алкенильный фрагмент. Известно, что данные соединения проявляют противоопухолевую, противовирусную и противопаразитарную биологическую активность [2-4]. Кроме того, алкенильный фрагмент является удобной платформой для дальнейших химических модификаций – реакций присоединения и циклизации, что открывает путь для конструирования новых карбо- и гетероциклических систем [5, 6].

Особое место в области медицинской химии занимают азотсодержащие гетероциклические соединения. Согласно статистическим данным за период с 2013 по 2023 гг., из 321 одобренного FDA препарата 82% были созданы на основе гетероциклов, содержащих атом азота [7]. Среди структур, нашедших широкое применение в дизайне лекарств, особого внимания заслуживают 1,2,4-оксадиазолы, что обусловлено их разнообразной биологической активностью [8-13]. В этой связи синтез олефинов, содержащих 1,2,4-оксадиазольный фрагмент, является актуальной задачей органического синтеза.

Результаты и обсуждение

Олефины, содержащие 1,2,4-оксадиазольный фрагмент, получали по схеме, включающей две стадии. Первой стадией является синтез ((3-арил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метил)трифенилфосфоний хлорида **2** (схема 1).

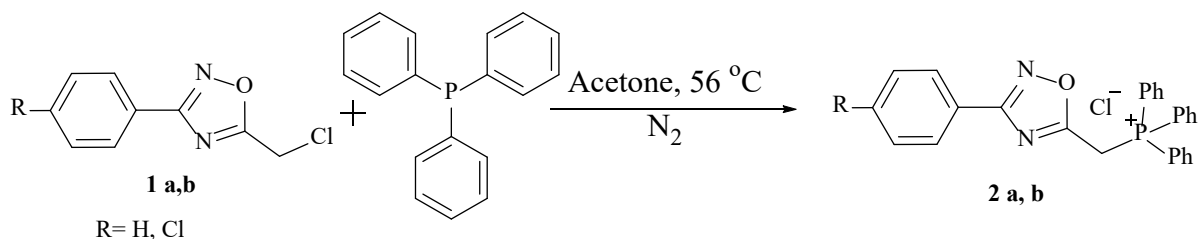


Схема 1

Первую стадию синтеза проводили по методике, описанной в работе [14], взаимодействием 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазола с трифенилфосфином в инертной атмосфере в течение 12 ч при температуре кипения ацетона. За ходом реакции следили с помощью ТСХ (элюент – толуол : ацетон : петролейный эфир = 3 : 5 : 5). Осадок соответствующей фосфониевой соли отфильтровывали и промывали ацетоном.

Первоначально для синтеза 5-алкенил-3-арил-1,2,4-оксадиазолов **3** был выбран протокол проведения реакции Виттига в межфазных условиях, используемый, в частности, для получения *транс*-стильбена [14, 15] (схема 2).

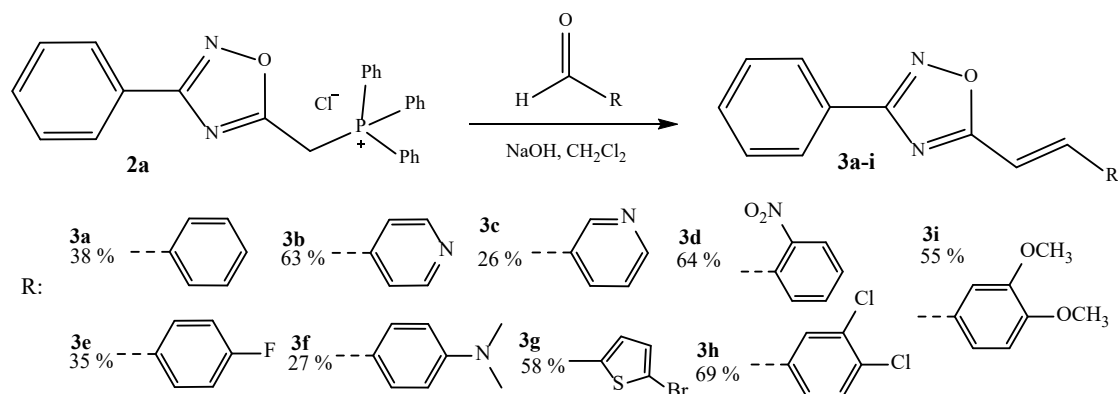


Схема 2

Условия реакции: соотношение трифенилфосфиновая соль, альдегид, NaOH – 1 : 1 : 12, растворитель – хлористый метилен, перемешивание при комнатной температуре в течение 24 ч. В указанных условиях было получено 9 целевых продуктов, однако выход некоторых из них оказался низким (27-38%), в связи с чем на примере синтеза соединений **3e** и **3f** был осуществлён подбор условий (таблица 1).

Таблица 1. Подбор условий синтеза 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолов **3e** и **3f**

Шифр	Соотношение илид : альдегид	Основание, экв.	Растворитель	T, °C	τ, ч	Выход, %
3e	1 : 1.0	NaOH, 12	CH ₂ Cl ₂	20	24	36
3e	1 : 1.0	NaOH, 12	CH ₂ Cl ₂	40	24	39
3e	1 : 1.2	NaOH, 12	CH ₂ Cl ₂	20	24	40
3e	1 : 1.0	tBuOK, 1	CHCl ₃	20	24	54
3e	1 : 1.5	tBuOK, 1	CHCl ₃	20	24	58
3e	1 : 1.5	tBuOK, 1	CHCl ₃	50	4	76
3f	1 : 1.0	NaOH, 12	CH ₂ Cl ₂	20	24	27
3f	1 : 1.0	tBuOK, 1	CHCl ₃	20	24	38
3f	1 : 1.5	tBuOK, 1	CHCl ₃	20	24	40
3f	1 : 1.5	tBuOK, 1	CHCl ₃	50	3	51

Отмечено, что повышение температуры реакционной массы в системе CH₂Cl₂/H₂O способствовало увеличению выхода продукта реакции **3e**. В связи с этим было принято решение о замене растворителя на более высококипящий хлороформ. Также для обеспечения высокой конверсии исходных трифенилфосфиновых солей **2 (a, b)** необходимо использование большого избытка альдегида.

Данные таблицы 1 позволяют заключить, что близкими к оптимальным условиями синтеза 5-алкенил-1,2,4-оксадиазолов **3e, 3f** являются: соотношение трифенилфосфиновая соль 2, альдегид и *t*-BuOK = 1 : 1.5 : 1; растворитель – хлороформ, температура – 50-70 °C. В указанных условиях выход целевых продуктов увеличился в два раза.

Следует отметить, что использование *трет*-бутоксид калия в качестве основания позволило получить с хорошим и умеренным выходом ряд целевых продуктов **3 (j-k)**, которые не удалось получить, применяя методику с участием гидроксида натрия (схема 3).

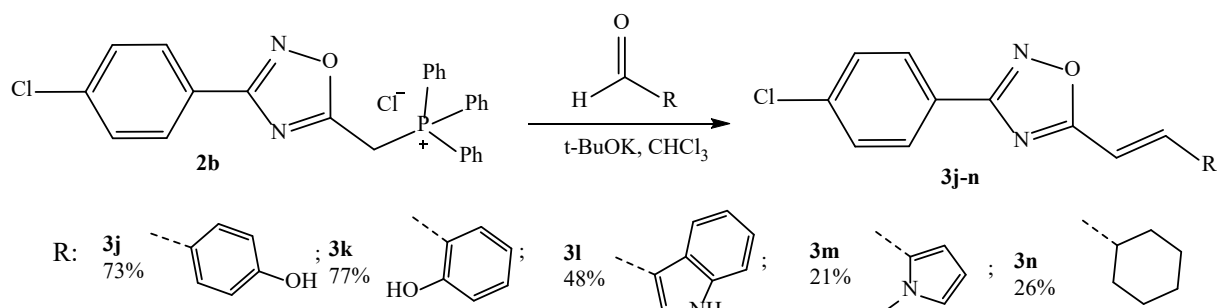


Схема 3

В то же время мы не наблюдали образования продуктов внедрения дихлоркарбена по двойной связи соединений **3**, которые теоретически могли бы образовываться в результате взаимодействия *трет*-бутоксид калия с хлороформом в реакционной массе [16, 17]. В ЯМР ^1H спектрах веществ наблюдаются дублеты, относящиеся к двойной связи, с КССВ $J=16.1\text{--}16.4$ Гц, характерные для *транс*-изомерных алкенов.

Кроме того, наблюдаемое региоселективное образование продуктов *транс*-олефинирования, очевидно, связано со структурой используемых стабилизированных электроноакцепторным 1,2,4-оксадиазольным циклом трифенилфосфиновых илидов **2(a, b)**, что хорошо соотносится с известными литературными данными [1].

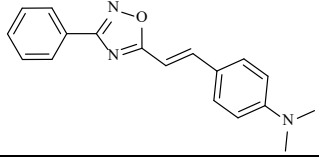
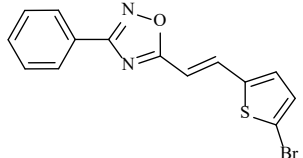
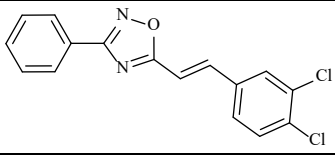
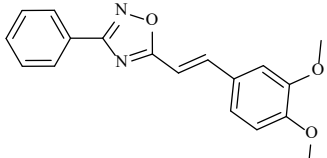
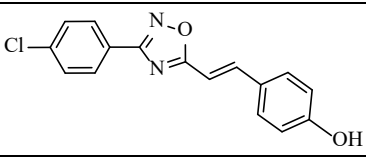
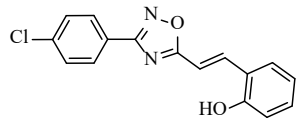
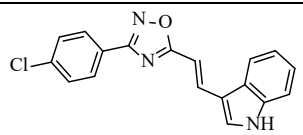
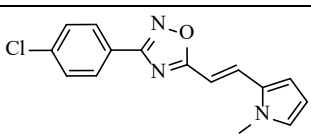
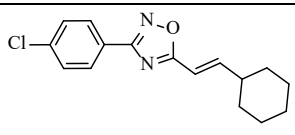
В связи с наличием в структуре полученных соединений хромофорных фрагментов были изучены некоторые фотофизические и антиоксидантные свойства (АОА) 3-арил-5-алкенилоксадиазолов **3(a–n)**, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Фотофизические и антиоксидантные свойства соединений 3a–n

Шифр	Формула соединения	Антиоксидантная активность (АОА), мкг/мл	Цвет флуоресценции при облучении λ_{max} 365 нм	УФ спектр λ_{max} , нм
3a		-	зеленый	Пик 300, 323, 373
3b		-	зеленый интенсивный	Пик 299, Впадина 360
3c		-	желто-зеленый	Пик 300, Впадина 351
3d		-	оранжево-желтый	Пик 299, 346, Впадина 344
3i		-	Слабый желто-зеленый	Пик 299, Впадина 356



Окончание таблицы 2

Шифр	Формула соединения	Антиоксидантная активность (АОА), мкг/мл	Цвет флуоресценции при облучении λ_{max} 365 нм	УФ спектр λ_{max} нм
3e		128	зеленый	Пик 325, 395, 404, Впадина 360
3f		-	желто-зеленый слабо	Пик 298, 378, Впадина 349
3g		-	не наблюдается	Пик 300, Впадина 358
3h		256	сине-зеленый	Пик 300, 390, Впадина 206, 254, 278, 348
3j		256	зеленый	Пик 299, 378, Впадина 344
3k		256	зеленый	Пик 300, Впадина 358
3l		256	сине-фиолетовый.	Пик 299, 394 Впадина 348
3m		256	оранжево-зеленый	Пик 299, 407 Впадина 350
3n		-	не наблюдается	Пик 287 Впадина 339

В серии синтезированных (E)-5-(R-стирил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолов антиоксидантная активность была оценена *in vitro*. Антиоксидантную активность определяли спектрофотометрическим методом по способности соединений восстанавливать

2,2-дифенил-1-пикрилгидразильный радикал в модели *in vitro* согласно методике, описанной в работе [18].



Как следует из таблицы 2, соединения, не содержащие сильных электронодонорных групп, не проявляют АОА в использованном тесте. Напротив, для соединений с заместителями 4-N(CH₃)₂ (**3e**) при концентрации 128 мкг/мл, а также для 3,4-(ОСН₃)₂ (**3h**), 4-ОН (**3j**), 2-ОН (**3k**), 3-индолил (**3l**) и N-метилпирролил (**3m**) значение АОА составило 256 мкг/мл.

Таким образом, антиоксидантная активность в исследуемом ряду коррелирует с донорной способностью заместителя R. Отсутствие активности у соединений с акцепторными группами (2-NO₂, 4-F, 3,4-дихлорфенил) подтверждает, что ключевым фактором является способность заместителя стабилизировать радикальные интермедиаты за счёт резонансного и/или индуктивного эффекта.

В дополнение были изучены УФ-спектры поглощения и флуоресцентные свойства полученных продуктов. При облучении длиной волны 365 нм все соединения, обладающие АОА (**3e**, **3h-3m**), демонстрируют интенсивную флуоресценцию в видимой области (зелёный, сине-зелёный, оранжево-зелёный, сине-фиолетовый). Однако наличие флуоресценции само по себе не является достаточным условием для проявления АОА: соединения **3 (a-d)** (заместители Ph, 4-Py, 3-Py, 2-NO₂-фенил) также флуоресцируют, но неактивны. Можно предположить, что для проявления антиоксидантной активности необходимо сочетание двух факторов: способности к флуоресценции (что указывает на наличие эффективной π-сопряжённой системы) и присутствия донорного заместителя, обеспечивающего внутримолекулярный перенос заряда. В УФ-спектрах всех соединений наблюдается характерный пик в области 298-300 нм, относящийся к π→π* переходу в стирильном фрагменте. Соединение **3n** (R=циклогексил) не имеет сопряжения между заместителем и стирильной системой. Оно не флуоресцирует, не проявляет АОА, а его спектр поглощения представлен единственным пиком при 287 нм без длинноволновых переходов. Этот случай служит отрицательным контролем, подтверждающим необходимость протяжённой π-системы для проявления как антиоксидантной активности, так и флуоресценции.

Заключение

В работе представлен препаративный метод синтеза (*E*)-5-(*R*-стирил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолов по реакции Виттига, использующий в качестве реагентов ранее не описанные стабилизированные 1,2,4-оксадиазол-содержащие илиды трифенилфосфина в системе *трет*-бутоксид калия – хлороформ, обеспечивающий выходы *транс*-олефинов вплоть до 73%. Для соединений с электронодонорными заместителями, обеспечивающими внутримолекулярный перенос заряда, обнаружена антиоксидантная активность в концентрациях 128-256 мкг/мл, что коррелирует с появлением дополнительной длинноволновой полосы поглощения (>370 нм) в УФ спектрах и интенсивной флуоресценции в видимой области.

Экспериментальная часть

Органические, неорганические реагенты и растворители были получены из коммерческих источников (Aldrich, «Вектон», «Экрос») и использовались без



дополнительной очистки. Контроль за протеканием реакции проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле на алюминиевых пластинках «Sorbfil ПТСХ-П-В-УФ» с использованием элюента следующего состава: толуол : ацетон : петролейный эфир в объёмном соотношении 3 : 5 : 5. Элементный анализ проводили на приборе Perkin Elmer 2400. Температуры плавления измеряли с помощью прибора для определения температуры плавления Reach Devices RD-MP (производитель – Китай). УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Экрос ПЭ-5400 УФ (производитель – Россия). Спектры ЯМР регистрировали на приборе Varian 400 Unity Plus (400 МГц для ^1H и 100 МГц для ^{13}C , соответственно) для растворов в $\text{DMSO-}d_6$. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов были выбраны сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР ^1H (δ 2.50 м.д.) или ЯМР ^{13}C (δ 39.5 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана.

Общая методика синтеза 1,2,4-оксадиазолсодержащих трифенилфосфониевых илидов

Трифенилфосфин (10 ммоль) добавляли к раствору 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазола (10 ммоль) в ацетоне в атмосфере азота. Реакционную смесь перемешивали в течение 18 ч при 56 °С. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ТСХ (элюент: толуол: ацетон: петролейный эфир в соотношении 3:5:5 (об.)) Далее реакционную смесь охлаждали, полученный осадок отфильтровывали и промывали ацетоном. Продукты не требовали дополнительной очистки.

((3-Фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метил)трифенилфосфония хлорид (2a) Выход 9 г (64%), белое кристаллическое вещество. Т пл. 240-242°С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 6.31 (д, 2H, CH_2P , J 16.0), 7.63 – 7.48 (м, 3H, C_6H_5), 7.84 – 7.76 (м, 8H, C_6H_5 , Ph-P), 7.97 – 7.88 (м, 9H, Ph-P). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δC , м.д.: 22.63 (д, CH_2P , J 54.3), 118.10 (д, 3C, C-P, J 88.4), 125.90 (C-Het), 127.59 (2C, C_6H_4), 130.07 (2C, C_6H_4), 130.89 (д, 6C, Ph, J 13.0), 132.69 (C_6H_4), 134.69 (д, 6C, Ph, J 10.7), 136.12 (3C, Ph), 168.52 (N-C=N_{оксадиазол}), 171.85 (N=CO_{оксадиазол}). Найдено, %: C 71.02; H 4.84; N 6.17. $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ClN}_2\text{OP}$. Вычислено, %: C 70.98; H 4.85; N 6.13.

((3-(4-Хлорфенил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метил)трифенилфосфония хлорид (2b) Выход 3.43 г (70%), белый порошок, Т пл. 256-258°С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 6.31 (д, 2H, CH_2P , J 16.0), 7.62 (д, 2H, C_6H_4 , J 8.3), 7.80 (т.д, 8H, C_6H_4 , Ph-P, J 7.1, 5.7, 2.6), 7.93 (д.д, 9H, Ph-P, J 13.6, 7.8). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO-}d_6$), δC , м.д.: 22.54 (д, CH_2P , J 54.4), 117.99 (д, 3C, C-P, J 88.3), 124.77 (C-Het), 129.40 (2C, C_6H_4), 130.28 (2C, C_6H_4), 130.91 (д, 6C, C Ph, J 13.1), 134.67 (д, 6C, C Ph, J 11.0), 136.17 (3C, Ph), 137.44 (C-Cl), 167.78 (N-C=N_{оксадиазол}), 171.97 (N=CO_{оксадиазол}). Найдено, %: C 66.14; H 4.34; N 5.73. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}$. Вычислено, %: C 66.00; H 4.31; N 5.70.

Общая методика синтеза 5-алкенил-3-арил-1,2,4-оксадиазолов (3a-n)

Метод А (соединения 3a-3i): к 1 ммоль трифенилфосфиновой соли оксадиазола в хлористом метиле прикапывали NaOH (12 ммоль) в 0.5 мл воды, добавляли альдегид (1 ммоль). Перемешивали при комнатной температуре 24 ч. По окончании реакции реакционную смесь промывали водой, сушили Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли в вакууме.



Остаток растворяли в горячем этиловом спирте, далее охлаждали льдом. Выпавшие продукты отфильтровывали и очищали перекристаллизацией из этилового спирта.

Метод Б (соединения 3j-3n): к 1 ммоль трифенилфосфиновой соли оксадиазола в хлороформе добавляли соответствующий альдегид (1.5 ммоль) и *трет*-бутоксид калия (1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при температуре 50-70 °С, в течение 2-4 ч. Реакцию останавливали по исчерпанию исходных веществ (контроль ТСХ). Далее реакционную массу промывали водой, сушили Na_2SO_4 , удаляли растворитель под вакуумом. Полученное вещество очищали перекристаллизацией из этанола.

3-Фенил-5-[(1E)-2-фенилэтенил]-1,2,4-оксадиазол (3a) [19]. Выход 94 мг (38%), белое кристаллическое вещество, Т пл. 90-92 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7.53 – 7.41 (м, 4H, C_6H_4 и $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 7.64 – 7.54 (м, 3H, C_6H_4), 7.85 (д.д, 2H, C_6H_4 , J 6.5, 2.9), 7.95 (д, 1H, $\text{Ar}-\text{CH}$, J 16.4), 8.06 (д.т, 2H, C_6H_4 , J 7.6, 1.6). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 110.92 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 126.98 (C_{Ar}), 127.71 (2C_{Ar}), 129.09 (2C_{Ar}), 129.69 (2C_{Ar}), 129.94 (2C_{Ar}), 131.35 (C_{Ar}), 132.25 (C_{Ar}), 134.92 (C_{Ar}), 143.56 ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$), 168.70 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$), 176.11 ($\text{N}=\text{CO}_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 77.45; Н 4.89; N 11.31. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 77.40; Н 4.87; N 11.28.

(E)-3-Фенил-5-(2-(пиридин-4-ил)этенил)-1,2,4-оксадиазол (3b). Выход 313 мг (63%), желтое кристаллическое вещество, Т пл. 103-105 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7.54 (д, 3H, CH_{Ar} , J 7.2), 7.63 (д, 1H, $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$, J 16.4), 7.73 (д, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ пиридин, J 5.1), 7.83 (д, 1H, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$, J 16.4), 8.01 (д, 2H, CH_{Ar} , J 6.9), 8.64 (д, 2H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ пиридин, J 5.1). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 115.45 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 122.56 ($2\text{C}_{\text{пиридин}}$), 127.06 (C_{Ar}), 127.78 (2C_{Ar}), 129.77 (2C_{Ar}), 132.11 (C_{Ar}), 140.84 ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$), 142.04 ($\text{C}_{\text{пиридин}}$), 151.08 ($2\text{C}_{\text{пиридин}}$), 169.07 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$), 175.37 ($\text{N}=\text{CO}_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 72.30; Н 4.48; N 16.90. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 72.28; Н 4.45; N 16.86.

(E)-3-Фенил-5-(2-(пиридин-3-ил)винил)-1,2,4-оксадиазол (3c). Выход 132 мг (26%), желтое кристаллическое вещество, Т пл. 105-107 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7.49 (с, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_{\text{пиридин}}$), 7.59 (т, 4H, CH_{Ar} , $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$, J 7.8), 7.97 (д, 1H, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$, J 16.3), 8.05 (д, 2H, CH_{Ar} , J 6.8), 8.30 (д, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_{\text{пиридин}}$, J 7.9), 8.62 (с, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_{\text{пиридин}}$), 8.99 (с, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_{\text{пиридин}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 112.85 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 124.66 ($\text{C}_{\text{пиридин}}$), 126.88 (C_{Ar}), 127.71 (2C_{Ar}), 129.95 (2C_{Ar}), 130.81 (C_{Ar}), 132.29 ($\text{C}_{\text{пиридин}}$), 135.29 ($\text{C}_{\text{пиридин}}$), 140.27 ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$), 150.66 ($\text{C}_{\text{пиридин}}$), 151.76 ($\text{C}_{\text{пиридин}}$), 168.76 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$), 175.73 ($\text{N}=\text{CO}_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 72.31; Н 4.47; N 16.89. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: С 72.28; Н 4.45; N 16.86.

5-[(1E)-2-(4-Нитрофенил)этенил]-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (3d). Выход 187 мг (64%), белое кристаллическое вещество, Т пл. 142-144 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7.49 (д, 1H, $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$, J 16.2), 7.67 – 7.54 (м, 3H, C_6H_5), 7.77 – 7.68 (м, 1H, C_6H_5), 7.85 (т, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, J 7.3), 8.09 – 8.02 (м, 2H, C_6H_5), 8.13 (т, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, J 8.0), 8.23 (д, 1H, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$, J 16.3). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 115.24 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 125.58 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{Het}$), 126.76 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 127.77 (2C_{Ar}), 129.97 (2C_{Ar}), 130.75 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 131.87 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 132.37 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 134.69 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 138.53 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$), 141.65 (C_{Ar}), 148.95 ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$), 168.86 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$), 175.40 ($\text{N}=\text{CO}_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 65.57; Н 3.80; N 14.35. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 65.53; Н 3.78; N 14.33.



5-[(1E)-2-(4-Фторфенил)этинил]-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (3e) [20]. Выход 95 мг (35%), белое кристаллическое вещество, Т пл. 130-132 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7.29 (т, 2H, CH_{Ar} , J 8.7), 7.38 (д, 1H, $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$, J 16.4), 7.57 (д, 3H, CH_{Ar} , J 6.9), 7.96 – 7.87 (м, 3H, CH_{Ar} , $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$), 8.07 – 8.00 (м, 2H, CH_{Ar}). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 110.73 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 116.69 (д, 2C, $\text{Ph}-\text{F}$, J 21.7), 126.97 (C_{Ar}), 127.68 (2C_{Ar}), 129.88 (2C_{Ar}), 131.42 (д, 2C, $\text{Ph}-\text{F}$, J 8.5), 131.89 (д, C, $\text{Ph}-\text{F}$, J 59.6), 142.25 ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$), 164.06 (д, C, $\text{Ph}-\text{F}$, J 249.2), 168.66 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$), 176.01 ($\text{N}=\text{CO}_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: C 72.19; H 4.86; N 10.54. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 72.17; H 4.84; N 10.52.

(E)-4-(2-(3-Фенил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)этинил)-N,N-диметиланилин (3f). Выход 79 мг (27%), желтое кристаллическое вещество, Т пл. 139-141 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 2.98 (с, 6H, 2CH_3), 6.73 (д, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$, J 8.4), 7.05 (д, 1H, $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$, J 16.1), 7.57 (д, 3H, CH_{Ar} , J 6.4), 7.64 (д, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$, J 8.4), 7.79 (д, 1H, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$, J 16.2), 8.04 (д.д, 2H, CH_{Ar} , J 7.3, 2.8). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 104.44 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 111.82 (NCH_3), 112.45 ($2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 122.25 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 127.34 (C_{Ar}), 127.65 (2C_{Ar}), 129.84 (2C_{Ar}), 130.75 ($2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 132.01 (C_{Ar}), 133.41 (NCH_3), 144.11 ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$), 152.54 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 168.45 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$), 176.95 ($\text{N}=\text{CO}_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: C 74.50; H 5.90; N 14.47. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 74.20; H 5.88; N 14.42.

(E)-5-(2-(5-Бромтиофен-2-ил)этинил)-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (3g). Выход 193 мг (58%), бежевое кристаллическое вещество, Т пл. 108-110 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7.08 (д, 1H, $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$, J 16.1), 7.34 (д, 1H, $\text{CH}_{\text{тиенил}}$, J 3.8), 7.51 (д, 1H, $\text{CH}_{\text{тиенил}}$, J 3.9), 7.65 – 7.57 (м, 3H, CH_{Ar}), 8.08 – 8.00 (м, 3H, CH_{Ar} , $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 109.71 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 116.81 ($\text{C}_{\text{тиенил}}$), 126.92 ($\text{C}_{\text{тиенил}}$), 127.68 (2C_{Ar}), 129.93 (2C_{Ar}), 132.26 (C_{Ar}), 132.71 ($\text{C}_{\text{тиенил}}$), 133.61 ($\text{C}_{\text{тиенил}}$), 135.29 (C_{Ar}), 141.58 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 168.69 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$), 175.66 ($\text{N}=\text{CO}_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: C 50.49; H 2.75; N 8.45. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 50.47; H 2.72; N 8.41.

5-[(1E)-2-(3,4-Дихлорфенил)этинил]-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (3h). Выход 218 мг (69%), белое кристаллическое вещество, Т пл. 164-166 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7.59 (к, 4H, C_6H_5 , $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$, J 9.3, 7.8), 7.72 (д, 1H, C_6H_3 , J 8.4), 7.85 (д.д, 1H, C_6H_3 , J 8.3, 2.1), 7.91 (д, 1H, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$, J 16.4), 8.04 (д.д, 2H, C_6H_5 , J 7.5, 2.1), 8.19 (с, 1H, C_6H_3). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 113.12 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 126.85 (C_{Ar}), 127.70 (2C_{Ar}), 129.06 (C_6H_3), 129.95 (2C_{Ar}), 130.71 (C_6H_3), 131.75 (C_{Ar}), 132.30 (C_6H_3), 132.57 (C_6H_3), 133.51 (C_6H_3), 135.77 (C_6H_3), 140.83 ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$), 168.77 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$), 175.70 ($\text{N}=\text{CO}_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: C 60.62; H 3.21; N 8.85. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 60.59; H 3.18; N 8.83.

5-[(1E)-2-(3,4-Диметоксифенил)этинил]-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (3i). Выход 170 мг (55%), белое кристаллическое вещество, Т пл. 110-113 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 3.81 (с, 3H, OCH_3), 3.85 (с, 3H, OCH_3), 7.02 (д, 1H, C_6H_3 , J 8.3), 7.39 – 7.30 (м, 2H, C_6H_3 , $\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 7.50 (д, 1H, C_6H_3 , J 2.0), 7.64 – 7.53 (м, 3H, CH_{Ar}), 7.85 (д, 1H, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{}$, J 16.3), 8.05 (д.д, 2H, CH_{Ar} , J 7.3, 2.3). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δC , м.д.: 56.25 (OCH_3), 56.34 (OCH_3), 108.35 ($\text{Het}-\text{CH}=\text{}$), 110.90 (C_6H_3), 112.19 (C_6H_3), 123.95 (C_6H_3), 127.13 (C_{Ar}), 127.66 (2C_{Ar}), 127.79 (C_6H_3), 129.89 (2C_{Ar}), 132.14 (C_{Ar}), 143.70 ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{}$), 149.75 (C_6H_3), 151.89 (C_6H_3), 168.58 ($\text{N}-\text{C}=\text{N}_{\text{оксадиазол}}$),



176.49 ($N=CO_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 70.14; Н 5.25; N 9.13. $C_{18}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: С 70.12; Н 5.23; N 9.09.

(E)-4-(2-(3-(4-Хлорфенил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил)этенил)фенол (3j). Выход 263 мг (73%), желтое кристаллическое вещество, Т пл. 198-200 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 6.85 (д, 2H, C_6H_4OH , J 8.1), 7.18 (д, 1H, $Het-CH=$, J 16.1), 7.65 (д, 2H, C_6H_4Cl , J 7.9), 7.69 (д, 2H, C_6H_4OH , J 8.1), 7.85 (д, 1H, $Ar-CH=$, J 16.3), 8.05 (д, 2H, C_6H_4Cl , J 7.9), 10.13 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $DMCO-d_6$), δC , м.д.: 106.90 ($Het-CH=$), 116.54 ($2C_{Ar}$), 126.01 (C_{Ar}), 128.12 (C_{Ar}), 129.47 ($2C_{Ar}$), 130.09 ($2C_{Ar}$), 131.20 ($2C_{Ar}$), 136.86 ($2C_{Ar}$), 144.01 ($Ph-CH=$), 160.81 (C_{Ar}), 167.76 ($N-C=N_{\text{оксадиазол}}$), 176.82 ($N=CO_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 64.35; Н 3.74; N 9.41. $C_{16}H_{11}ClN_2O_2$. Вычислено, %: С 64.33; Н 3.71; N 9.38.

(E)-2-(2-(3-(4-Хлорфенил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил)этенил)фенол (3k). Выход 277 мг (77%), белое кристаллическое вещество, Т пл. 193-195 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 6.88 (т, 1H, C_6H_4OH , J 7.5), 6.96 (д, 1H, C_6H_4OH , J 8.3), 7.28 (т, 1H, C_6H_4OH , J 8.4), 7.38 (д, 1H, $Het-CH=$, J 16.5), 7.63 (д, 2H, C_6H_4Cl , J 8.5), 7.73 (д, 1H, C_6H_4OH , J 7.8), 8.05 (д, 2H, C_6H_4Cl , J 8.5), 8.10 (д, 1H, $Ar-CH=$, J 16.4), 10.47 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $DMCO-d_6$), δC , м.д.: 105.83 ($Het-CH=$), 115.00 (C_{Ar}), 119.68 (C_{Ar}), 121.82 (C_{Ar}), 126.30 (C_{Ar}), 129.48 ($2C_{Ar}$), 130.01 ($2C_{Ar}$), 130.85 (C_{Ar}), 132.59 (C_{Ar}), 136.65 (C_{Ar}), 142.76 ($Ph-CH=$), 161.73 (C_{Ar}), 167.60 ($N-C=N_{\text{оксадиазол}}$), 178.07 ($N=CO_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 64.36; Н 3.73; N 9.42. $C_{16}H_{11}ClN_2O_2$. Вычислено, %: С 64.33; Н 3.71; N 9.38.

(E)-5-(2-(1H-индол-3-ил)этенил)-3-(4-хлорфенил)-1,2,4-оксадиазол (3l). Выход 184 мг (48%), бежевое кристаллическое вещество, Т пл. 185-187 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 7.07 (д, 1H, $Het-CH=$, J 16.4), 7.29 – 7.17 (м, 2H, Ind), 7.54 – 7.47 (м, 1H, Ind), 7.69 – 7.62 (м, 2H, C_6H_4), 8.11 – 8.01 (м, 4H, C_6H_4 , Ind), 8.15 (д, 1H, $Ar-CH=$, J 16.3), 11.91 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $DMCO-d_6$), δC , м.д.: 108.53 ($Het-CH=$), 118.04 (д, J 26.7, C_{Ind}), 124.17 (C_{Ind}), 125.79 (C_{Ind}), 126.90 (C_{Ar}), 128.47 (C_{Ind}), 130.49 (C_{Ind}), 131.28 (C_{Ind}), 134.46 ($2C_{Ar}$), 135.07 ($2C_{Ar}$), 138.19 (C_{Ar}), 141.74 (C_{Ind}), 143.09 (C_{Ind}), 143.42 ($Ph-CH=$), 164.14 ($N-C=N_{\text{оксадиазол}}$), 172.61 ($N=CO_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 67.21; Н 3.79; N 13.10. $C_{18}H_{12}ClN_3O$. Вычислено, %: С 67.19; Н 3.76; N 13.06.

(E)-5-(2-(1-Метил-1H-пиррол-2-ил)этенил)-3-(4-хлорфенил)-1,2,4-оксадиазол (3m). Выход 74 мг (21%), бежевое кристаллическое вещество, Т пл. 105-107 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 3.78 (с, 3H, CH_3), 6.21 – 6.15 (м, 1H, Pyr), 7.00 – 6.90 (м, 2H, $Het-CH=$, Pyr), 7.07 (т, 1H, Pyr, J 2.1), 7.68 – 7.60 (м, 2H, C_6H_4), 7.78 (д, 1H, $Ar-CH=$, J 16.0), 8.07 – 8.01 (м, 2H, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $DMCO-d_6$), δC , м.д.: 34.66 ($N-CH_3$), 109.65 (C_{Pyr}), 110.14 (C_{Pyr}), 113.72 (C_{Pyr}), 117.91 ($Het-CH=$), 126.10 (C_{Ar}), 129.46 ($2C_{Ar}$), 129.70 (C_{Pyr}), 130.05 ($2C_{Ar}$), 131.78 ($Ph-CH=$), 136.79 (C_{Ar}), 167.68 ($N-C=N_{\text{оксадиазол}}$), 177.08 ($N=CO_{\text{оксадиазол}}$). Найдено, %: С 63.08; Н 4.25; N 14.74. $C_{15}H_{12}ClN_3O$. Вычислено, %: С 63.05; Н 4.23; N 14.71.

(E)-5-(2-Циклогексилэтенил)-3-(4-хлорфенил)-1,2,4-оксадиазол (3n). Выход 92 мг (26%), белое кристаллическое вещество, Т пл. 68-70 °С. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м.д.: 1.40 – 1.02 (м, 5H, C_6H_{11}), 1.65 (д, 1H, C_6H_{11} , J 11.7), 1.84 – 1.68 (м, 4H,



C_6H_{11}), 2.35 – 2.26 (м, 1H, C_6H_{11}), 6.55 (д.д, 1H, $CH=$, J 16.3, 1.5), 7.11 (д.д, 1H, $Ar-CH=$, J 16.2, 6.8), 7.63 (д, 2H, C_6H_4 , J 8.2), 8.01 (д, 2H, C_6H_4 , J 8.2). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, $DMCO-d_6$), δC , м.д.: 25.84 ($2C_{циклогексан}$), 26.08 ($C_{циклогексан}$), 31.67 ($2C_{циклогексан}$), 41.05 ($C_{циклогексан}$), 111.57 ($Het-CH=$), 125.81 (C_{Ar}), 129.45 ($2C_{Ar}$), 130.05 ($2C_{Ar}$), 136.91 (C_{Ar}), 154.00 ($Ph-CH=$), 167.68 ($N-C=N_{оксадиазол}$), 175.96 ($N=CO_{оксадиазол}$). Найдено, %: C 66.58; H 5.97; N 9.73. $C_{16}H_{17}ClN_2O$ Вычислено, %: C 66.55; H 5.93; N 9.70.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-20245).

Конфликт интересов

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

Источники:

1. Byrne P.A., Gilheany D.G. The modern interpretation of the Wittig reaction mechanism. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(16), 6670-6696. DOI: 10.1039/c3cs60105f
2. Ryu H., Seo S., Cho S.-H., Kim H.S., Jung A., Kang D.W., Son K., Cui M., Hong S.-h., Sharma P.K., Choi S., Blumberg P.M., Frank-Foltyn R., Bahrenberg G., Stockhausen H., Schiene K., Christoph T., Frommann S., Lee J. 2-Alkyl/alkenyl substituted pyridine C-region analogues of 2-(3-fluoro-4-methylsulfonylamino)phenylpropanamides as highly potent TRPV1 antagonists. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, 24(16), 4039-4043. DOI: 10.1016/j.bmcl.2014.05.074
3. Girgis A.S., Panda S.S., Srouf A.M., Abdelnaser A., Nasr S., Moatasim Y., Kutkat O., El Taweel A., Kandeil A., Mostafa A., Ali M.A., Fawzy N.G., Bekheit M.S., Shalaby E.M., Gigli L., Fayad W., Soliman A.A.F. 3-Alkenyl-2-oxindoles: Synthesis, antiproliferative and antiviral properties against SARS-CoV-2. *Bioorg. Chem.*, 2021, 114, 105131. DOI: 10.1016/j.bioorg.2021.105131
4. Varela M.T., Lima M.L., Galuppo M.K., Tempone A.G., de Oliveira A., Lago J.H.G., Fernandes J.P.S. New alkenyl derivative from Piper malacophyllum and analogues: Antiparasitic activity against Trypanosoma cruzi and Leishmania infantum. *Chem. Biol. Drug Des.*, 2017, 90(5), 1007-1011. DOI: 10.1111/cbdd.12986
5. Wang J., Wu Y., Wang P. Modular and diverse synthesis of oxaheterocycles via Pd-catalyzed migratory 1,n-cycloannulation of alkenes. *Chem. Sci.*, 2025, 16, 20292-20299. DOI: 10.1039/d5sc06539a
6. Zhang Z., Li B., Liu Y., Li Y., Xiao Y., Wu H., Zhang Y. Synergistic In/amine-catalyzed cascade Michael-Aldol reactions of alkenyl pyridines with diverse 1,4-dipoles. *J. Org. Chem.*, 2025, 90(38), 13573-13588. DOI: 10.1021/acs.joc.5c01612
7. Marshall C.M., Federice J.G., Bell C.N., Cox P.B., Njardarson J.T. An update on the nitrogen heterocycle compositions and properties of U.S. FDA-approved pharmaceuticals (2013–2023). *J. Med. Chem.*, 2024, 67(14), 11622-11655. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.4c00841
8. Cherkasova A., Astolfi R., Nawrozkij M., Gladkikh B., Proia E., Giuliani L., Rotili D., Ragno R., Ivanov R. 1,2,4-Oxadiazoles in medicinal chemistry: trends of the last years. *Eur. J. Med. Chem.*, 2025, 297, 117935. DOI: 10.1016/j.ejmech.2025.117935
9. Avanzo R. E., Padrón J. M., D'Accorso N. B., Fascio M. L. Synthesis and in vitro antiproliferative activities of (5-aryl-1,2,4-oxadiazole-3-yl) methyl d-ribofuranosides. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2017, 27, 3674–3677. DOI: 10.1016/j.bmcl.2017.07.015
10. Kulkarni R., Manjunatha K., Joy M. N. et al. Exploration of NMI- $MsCl$ mediated amide bond formation for the synthesis of novel 3,5-substituted-1,2,4-oxadiazole derivatives: synthesis, evaluation of anti-inflammatory activity and molecular docking studies. *Mol. Div.*, 2023, 27, 1867–1878. DOI: 10.1007/s11030-022-10536-z



11. **Rangaswamy S., Sreenivasulu R., Babu V. R. et al.** Design, synthesis, anticancer evaluation, and molecular docking studies of oxazole-incorporated naphthyridine derivatives. *Chem. Biodivers*, 2023, 20, e202300466. DOI: 10.1002/cbdv.202300466
12. **Стеблецова И.А., Ларин А.А., Ферштат Л. Л.** Последние достижения в синтезе фармакологически активных соединений-лидеров на основе 1,2,3-, 1,2,4- и 1,2,5-оксадиазолов. *Успехи химии*, 2025, 94(10), 1-60 RCR5185. DOI: 10.59761/RCR5185
13. **Varaprasadu B. D., Haridasam S. B., Koppula S. K.** Synthesis of novel pyrido[3,4-d] pyrimidine-thiazolidione-1,2,4-oxadiazoles as potent EGFR targeting anticancer agents. *J. Heterocycl. Chem.*, 2024, 61(5), 789-798. DOI: 10.1002/jhet.4859
14. **Vasil'eva E.A., Alexeev M.A., Tarasenko M.V., Ivanovskiy S.A., Blumina M. V., Shetnev A.A.** Wittig Olefination with Novel 1,2,4-Oxadiazole-Substituted Triphenylphosphonium Ylides. *Russ J. Gen. Chem.*, 2026, 96, 162. DOI: 10.1134/S1070363225608075
15. **Яновская Л.А., Юфит С.С.** Органический синтез в двухфазных системах. М.: Химия, 1982, 184 с.
16. **Mohamadi F., Still W. C.** Dichlorocarbene cyclopropanation of allylic alcohols. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27(8), 893-896. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)84130-1
17. **Fedorynski M., Ziolkowska W., Jonczyk A.** Tetramethylammonium salts: highly selective catalysts for the preparation of gem-dichlorocyclopropanes from electrophilic alkenes and chloroform under phase-transfer catalysis conditions. *J. Org. Chem.*, 1993, 58(22), 6120-6121. DOI: 10.1021/jo00074a047
18. **Blois, M.** Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, 1958, (181), 1199-1200. DOI: 10.1038/1811199a0
19. **Yu L., Yang K., Yao L., Wang N., Kang H., Yao G., Li X., Qin B.** Synthesis and Antifungal Activity of 1,2,4-Oxadiazole Derivatives. *Molecules*, 2025, 30(8), 1851. DOI: 10.3390/molecules30081851
20. **Kumar S., Wadhwa P.** Synthesis, molecular docking and biological evaluation of 1,2,4-oxadiazole based novel non-steroidal derivatives against prostate cancer. *Bioorg. Chem.*, 2024, 143, 107029. DOI: 10.1016/j.bioorg.2023.107029

Поступила в редакцию 28.06.2026

Одобрена после рецензирования 22.07.2026

Принята к опубликованию 20.08.2026



Научная статья

УДК 667.6

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-34-43

ГИДРИРОВАНИЕ ТИОФЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ХЕМОСОРБЕНТАХ СОСТАВА ZnO/CuO/Cu

Н. В. Сальникова, Д. А. Прозоров, Д. В. Смирнов, А. В. Афинеевский

Наталья Владимировна Сальникова, аспирант, м.н.с.; Дмитрий Алексеевич Прозоров, док. хим. наук, доцент; Дмитрий Владимирович Смирнов, канд. тех. наук, н.с.; Андрей Владимирович Афинеевский, канд. наук, с.н.с.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7; morgandvs37@gmail.com, +79158383640

Ключевые слова: Оксид цинка, тиюфен, гидрирование, очистка

Аннотация. В работе изучен процесс тонкой очистки газа от сероорганических соединений. Показана возможность внесения меди в состав цинкового поглотителя для придания ему каталитических свойств. Полученные каталитические хемосорбенты исследованы на предмет их физико-химических и эксплуатационных свойств. Произведено измерение величин площади удельной поверхности, пористости и прочности синтезированных образцов. В результате проведения рентгенофазового анализа выявлено отсутствие влияния добавок меди и ее оксида на текстурные свойства хемосорбента. Оценка активности каталитических хемосорбентов была произведена путем гидрирования тиюфена. Наибольшая степень превращения выявлена при введении добавки металлической меди в состав цинкового поглотителя.

Для цитирования:

Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Афинеевский А.В. Гидрирование тиюфена на каталитических хемосорбентах состава ZnO/CuO/Cu // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 34-43. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>

Введение

Одной из актуальных проблем переработки природного газа является присутствие сероорганических соединений в его составе, достигающее значений до 1000 ppm (0,1 масс. %) [1]. Практически все этапы переработки газа выполняются с применением катализаторов, в активном слое которых обычно присутствуют переходные металлы. Для таких каталитических систем соединения серы выступают как каталитические яды, способные значительно снижать активность и селективность процессов [2]. Это накладывает ограничения на долговечность и устойчивость каталитических установок, а также требует дополнительных стадий предварительной очистки [3-5].



Очистка газа от серы остаётся приоритетной задачей как с научной точки зрения, так и в контексте импортозамещающих технологий. Кроме того, эффективная очистка позволяет снизить риск коррозии реакторов и защитить чувствительное оборудование на всех стадиях переработки [6-7].

Традиционно очистка газа от сероорганических соединений осуществлялась в две стадии:

1. Гидрирование сероорганических соединений до сероводорода;
2. Хемосорбция сероводорода на оксидах железа, цинка, титана.

Преимущества поглотителей на основе оксида цинка по сравнению с другими типами адсорбентов заключаются в следующем. Реализация процесса с ZnO обычно характеризуется высокой скоростью протекания реакции и относительно простой конфигурацией технологического оборудования. Цинковый поглотитель демонстрирует хорошую регенерацию и может работать без замены в течение длительного срока эксплуатации, часто в диапазоне нескольких лет (3–5 лет) при умеренных нагрузках. Это существенно снижает эксплуатационные затраты и частоту обслуживания. Кроме того, регенерационные циклы позволяют восстанавливать активность поглотителя, что особенно важно в условиях переменной концентрации сероорганических компонентов в газе [8-9].

Несмотря на первичную очистку, в газе сохраняется остаточное содержание сероорганических соединений, достигающее 10-30 ppm. Для оптимизации процесса и исключения повторного проведения первой стадии, в состав хемосорбента вводятся незначительные количества переходных металлов или их оксидов. Данная модификация позволит эффективно удалить остаточные сероорганические примеси ("хвосты"), интегрируя две стадии очистки в единый технологический цикл.

Цель работы заключалась в установлении возможности введения добавок меди в хемосорбент на основе оксида цинка, с целью придания ему гидрирующей способности по отношению к сероорганическим соединениям.

Основная часть

Физико-химические методы анализа

Синтез и исследование образцов производились с использованием следующих реагентов:

1. ZnO, ГОСТ 10262-73, х.ч., «Белхим»,
2. NaHCO₃, ГОСТ 2156-76, х.ч., АО «Вектон»,
3. Порошок Cu, ГОСТ 4960-2017, АО «Уралэлектромедь»,
4. CuO, ГОСТ 16539-79, ч.д.а, АО «Уральский завод химических реактивов»,
5. Тиофен, 99 %, НПО «ЭкоТек»,
6. CS₂, АО «Волжский Оргсинтез»,
7. (NH₄)₂CO₃, ГОСТ 3770-75, ч.д.а, ООО ОРТ «Химреактивы».



В работе применяли следующие физико-химические методы:

- Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре POW Dix 600 (Adani, Беларусь) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.15406$ нм, напряжение 30 кВ, 10 мА, углы снятия $2\Theta = 10^\circ - 80^\circ$, скорость сканирования $4^\circ/\text{мин}$, дискретность – 0.01°). Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием кристаллографической базы данных МИНКРИСТ.

- Величина площади удельной поверхности определялась с помощью низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на аппаратном комплексе Sorbi MS (Мета, Россия). Образцы предварительно подвергались термообработке в течение 30 мин при температуре 150°C в токе инертного газа.

- Измерение силы, необходимой для разрушения гранулы при определении её статической прочности в соответствии с ГОСТ 21560.2-82, осуществлялось с помощью стационарного лабораторного устройства циклического действия. В качестве такого прибора использовался измеритель прочности гранул ИПГ-1М (АО "УНИХИМ с ОЗ", Россия), способный измерять нагрузки в диапазоне от 5 до 200 Н.

- Продукты гидрирования определялись по данным газового хроматографа Кристаллюкс - 4000М (НПФ Мета-Хром, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Для разделения экстрагента использовались капиллярная колонка TRB-PETROL $100\text{м} \times 0.25\text{мм} \times 0.5\text{мкм}$ (100% диметилполисилоксан). Параметры программы анализа: время анализа 120 мин. Начальная температура колонок 35°C 15 мин, программированный нагрев до 150°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, далее до 250°C в течение оставшегося времени анализа. Температура детектора 270°C , температура испарителя 270°C . Объем пробы, отобранной на анализ 0.4 мкл.

- Степень превращения тиофена рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = \frac{N_{\text{прореагировавшего тиофена}}}{N_{\text{введенного тиофена}}}$$

Синтез каталитических хемосорбентов

Исходным сырьем в проведенном исследовании являлись оксид цинка марки х.ч., обладающий плотностью $0.745 \text{ см}^3/\text{г}$, находящийся в виде порошка и с величиной удельной поверхности $5.5 \text{ м}^2/\text{г}$. Оксид цинка обрабатывался по методике, описанной в работе [10], карбонатом аммония в варьируемых соотношениях от 1:1 до 1:5. Полученную смесь подвергали механической обработке в керамической шаровой мельнице до однородной массы в течение 30 мин. Полученный продукт прокаливался при температуре 200°C в атмосфере воздуха на протяжении 2 ч (до прекращения изменения массы). Результатом являлся продукт в виде оксида цинка с величиной площади удельной поверхности около $45 \text{ м}^2/\text{г}$. К оксиду цинка примешивали различные навески добавок (NaHCO_3 , CuO/Cu). Далее проводился керамический синтез, необходимый для усреднения массы. Подготовленная масса гранулировалась при помощи лабораторного тарельчатого гранулятора. Синтезированные гранулы сушились



при температуре 100 °С на воздухе, выдерживались на протяжении 2 ч до постоянной массы. Затем следовала стадия прокаливания при 350 °С в течение 2 ч со скоростью подъема температуры 2 °С/мин в атмосфере воздуха.

Гидрирование сероорганических соединений

Гидрирующую способность и сероёмкость образцов исследовали с помощью поглощения сероуглерода статическим методом. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

Статическую сероёмкость сорбента исследовали в соответствии с методикой, описанной в работе [11]. Экспериментальная установка включала реактор 1, куда загружался гранулированный сорбент, и электропечь 2, обеспечивающую нагрев реактора до требуемой температуры. Тиофен, используемый в качестве реагента, предварительно заливался в испаритель 3, который поддерживался при постоянной температуре в водяном термостате 6. После того, как в реакторе устанавливалась заданная температура, испаритель нагревался до 50–62 °С, что приводило к образованию паров тиофена. Эти пары затем пропускались через слой сорбента (образца) 4, где происходило их взаимодействие. Гидрирование проводилось при 350 °С в токе водорода при атмосферном давлении. Объемная скорость подачи водорода составляла 50 см³/мин. Пары тиофена, не вступившие в реакцию, охлаждались в холодильнике, где конденсировались. Периодически из полученного конденсата отбирались пробы для проведения химического анализа методом газовой хроматографии.

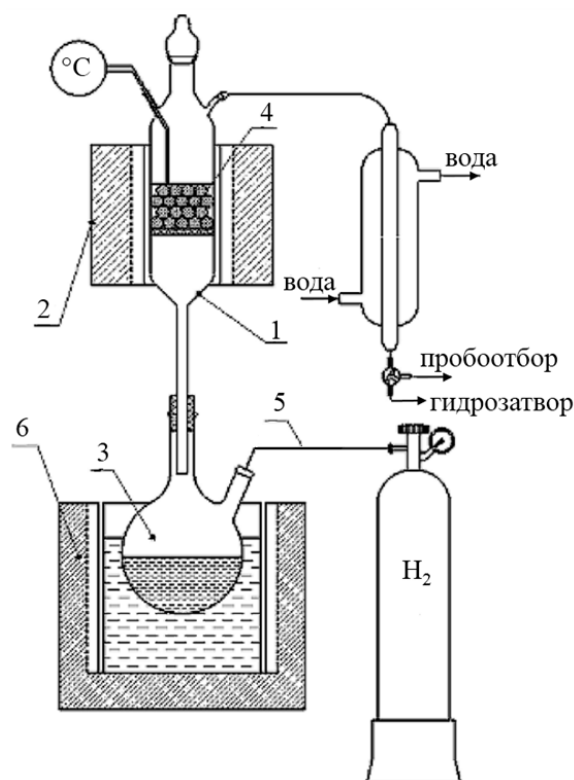


Рис. 1. Схема установки для определения статической сероёмкости: 1 – реактор; 2 – электропечь; 3 – испаритель; 4 – образец поглотителя; 5 – ввод смеси водорода и инертного газа; 6 – водяной термостат (печь).



Результаты и их обсуждение

В работе получены несколько вариантов хемосорбентов, изготовленных из оксида цинка с добавками. Внесение последних обеспечивает возможность грануляции и гидрирующую способность. Составы образцов и их основные эксплуатационные характеристики приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Основные характеристики образцов системы ZnO/NaO/Cu

Образец	Условия синтеза			$S_{уд}$, м ² /г	Р, Н
	Соотношение ZnO/(NH ₄) ₂ CO ₃	NaHCO ₃ , масс. %	Cu, масс. %		
1	5:1	2	0.3	12.6	16.68
2	1:1	1	0.4	26.9	15.15
3	2:1	1.5	0.5	32.2	13.75
4	4:1	2	0.6	19.1	17.36
5	3:1	2	0.3	20.0	12.05

Таблица 2 – Основные характеристики образцов системы ZnO/NaO/CuO

Образец	Условия синтеза			$S_{уд}$, м ² /г	Р, Н
	Соотношение ZnO/(NH ₄) ₂ CO ₃	NaHCO ₃ , масс. %	CuO, масс. %		
6	5:1	2	0.3	12.9	17.58
7	1:1	1	0.4	38.1	17.16
8	2:1	1.5	0.5	35.9	17.00
9	4:1	2	0.6	18.3	18.75
10	3:1	2	0.3	16.0	24.42

Полученные образцы имели величину удельной поверхности, лежащую в интервале 12 - 38 м²/г. Ранее проведенное исследование показало, что введение технологических добавок более 2 масс. % приводило к снижению величины [12].

На рис. 2 приведены примеры изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для полученных образцов, обладающих как низкой, так и высокой удельной поверхностью. Данные изотерм можно отнести к IV типу с петлей гистерезиса НЗ в области высоких относительных давлений ($P/P^0 > 0.9$). Это свидетельствует о наличии в образцах переходных пор (мезопор), т.е. пор диаметром от 2 до 50 нм, а также макропор или щелевидных каналов (рис. 2а, в). Наличие макропор подтверждается резким подъемом адсорбции в области высоких давлений и отсутствием плато насыщения при $P/P^0 > 1$.

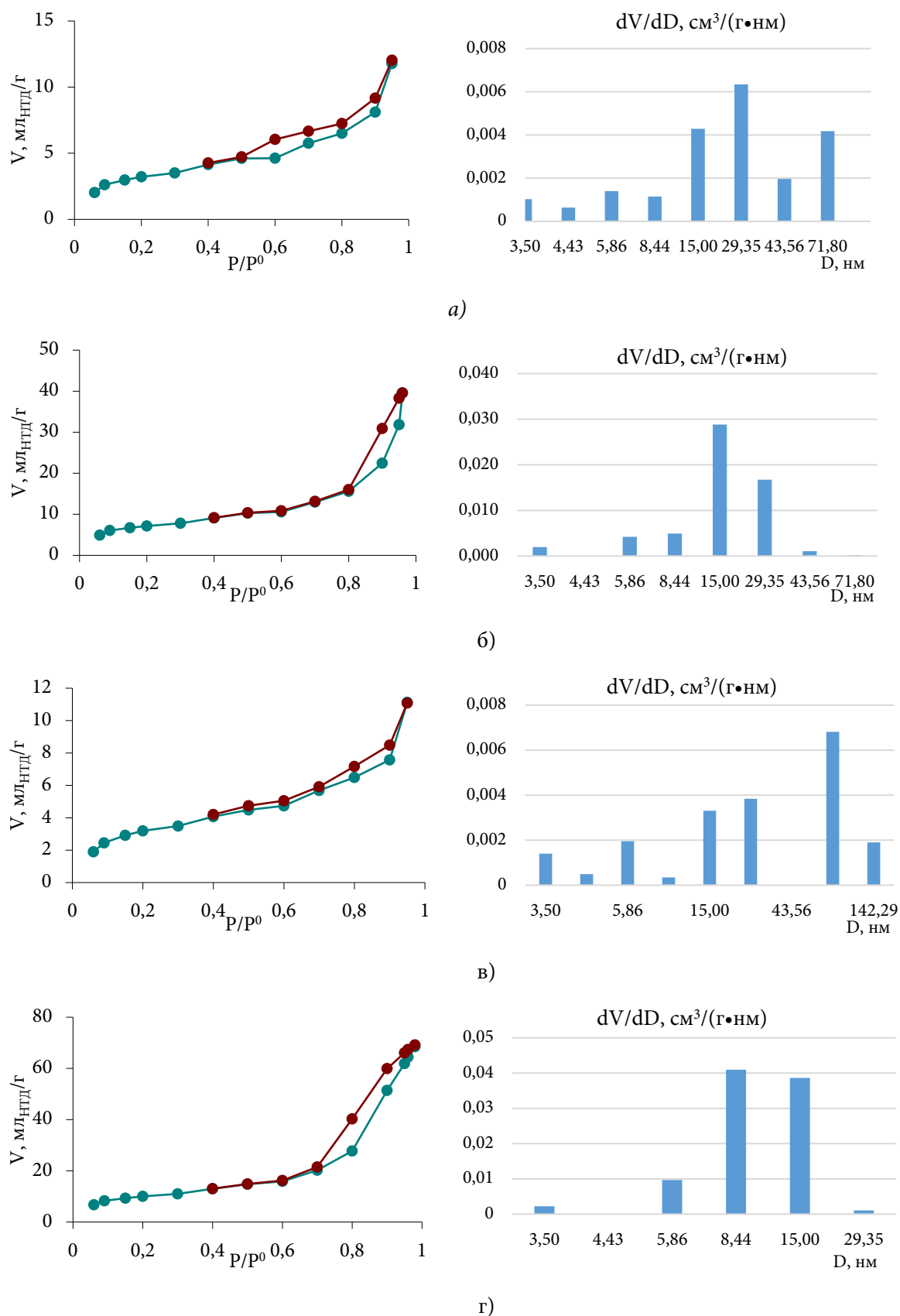


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размеру: а – 1; б – 2; в – 6; г – 7; номера образцов совпадают с номерами из таблиц 1 и 2. P/P^0 – отношение давления азота в системе к давлению конденсации; НТД – нормальная температура десорбции азота; V – объем десорбированного азота при нормальной температуре десорбции; D – диаметр пор.



Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунках 3, 4.

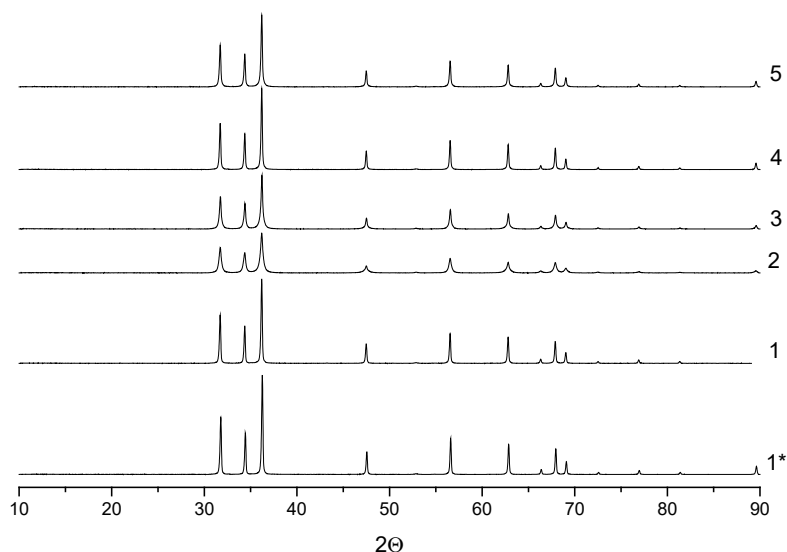


Рис. 3. Рентгенограммы образцов системы ZnO/NaO/Cu

1* - чистый оксид цинка, соответствующий № 5364 карточки в базе МИНКРИСТ

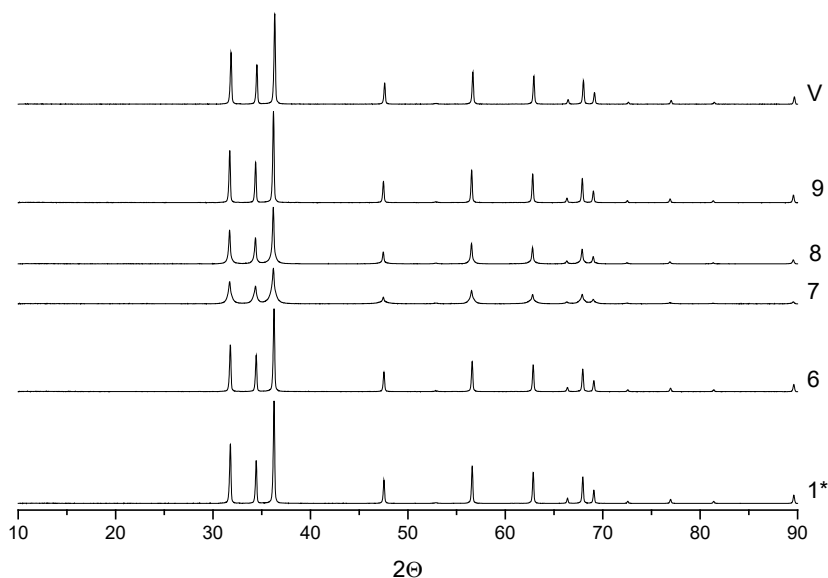


Рис. 4. Рентгенограммы образцов системы ZnO/NaO/CuO.

1* - чистый оксид цинка, соответствующий № 5364 карточки в базе МИНКРИСТ.

Анализ рентгенограмм образцов, состоящих из оксида цинка с добавкой оксида натрия и меди в различных степенях окисления, показал, что внесение добавок практически не влияет на фазовый состав образцов. В результате внесения добавок в небольшом количестве изменяется лишь интенсивность пиков, отвечающих за фазу оксида цинка. Кроме того было выявлено, что интенсивность пиков на рентгенограммах взаимосвязана с величиной площади удельной поверхности. Практически во всех случаях площадь удельной поверхности была тем выше, чем меньше интенсивность пиков.



Инфракрасные спектры синтезированных образцов представлены на рисунке 5.

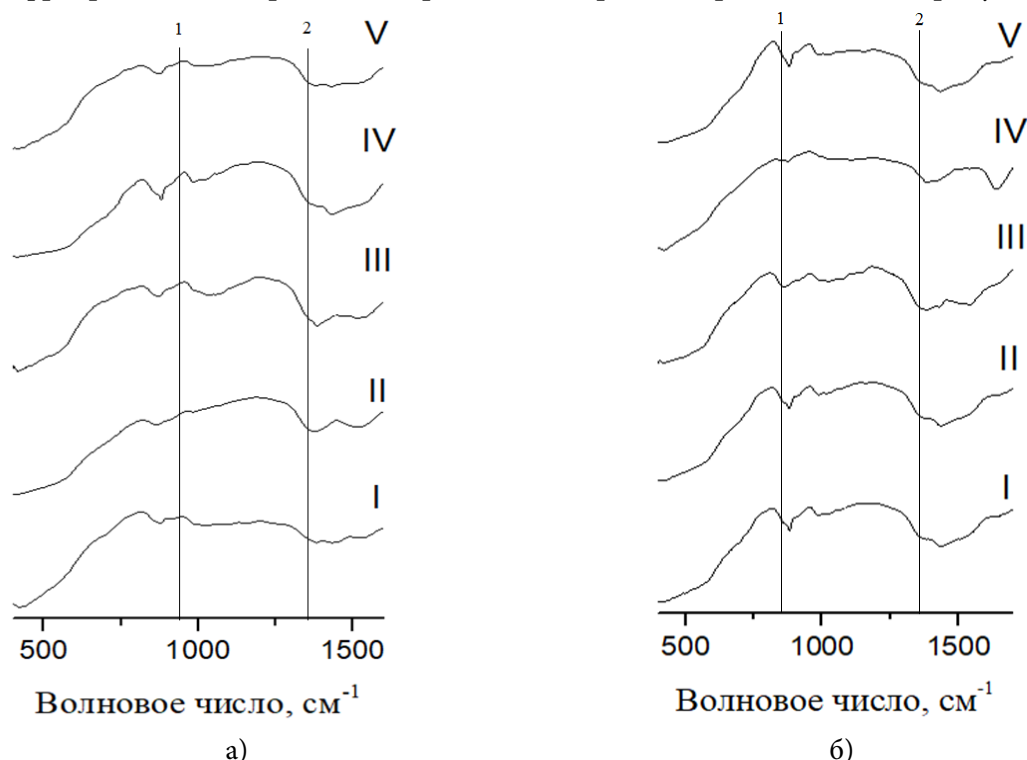


Рис. 5. ИК-спектры образцов двух систем: а – система ZnO/NaO/Cu; б – система ZnO/NaO/CuO.

На рис. 5 представлены ИК-спектры двух исследованных систем в промежутке, относящемся к неорганическим соединениям. Наибольшее изменение интенсивности характеристических полос наблюдается в области $\sim 800\text{--}950\text{ см}^{-1}$ и $1250\text{--}1350\text{ см}^{-1}$. По-видимому, данные полосы отвечают за связи меди как металлической, так и окисленной формы с поверхностью оксида цинка. Изменение интенсивности данных полос обозначает изменение количества подобных связей.

Тиофен демонстрирует исключительную резистентность к гидрогенизации, включая деструктивные процессы, что делает его одним из наиболее сложных для восстановления сероорганических соединений. По этой причине он широко применяется в качестве модельного субстрата при разработке каталитических систем для гидроочистки [13, 14]. В различных литературных источниках присутствуют данные о превращениях тиофена по стехиометрическим схемам [13, 14]. При этом напрямую сравнивать представленные данные не представляется возможным. Это связано с большими различиями в условиях протекания реакции и использованных в данных исследованиях катализаторах. Схема превращения тиофена может включать в себя промежуточные продукты. Имеются сведения [15] о процессе превращения тиофена на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. Подобные катализаторы на основе переходных металлов часто используются для переработки тиофена.

В таблице 3 показано сравнение химических составов гидрогенизата, полученного при гидрировании тиофена с использованием систем, содержащих 0.3 масс. % меди, а также оксида меди в такой же массовой доли.



Таблица 3. Состав продуктов реакции гидрирования тиофена

№ опыта	Состав хемосорбента, масс. %				Степень превращения тиофена	Продукты*, %					
	Соотношение ZnO/(NH ₄) ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Cu	CuO		1	2	3	4	5	6
1	5:1	2	0.3	-	0.52	1.37	32.95	-	5.81	1.10	6.56
2	5:1	2	-	0.3	0.16	3.96	65.21	0.43	-	-	14.04

*1 – 1-гексанол; 2 – диэтилмалеинат; 3 – 2,3-диэтоксипропионовая кислота; 4 – диэтилбутандиоат; 5 – 2-*трет*-бутил-3,4,5,6-тетрагидропиридин; 6 – неидентифицированные продукты

Выводы

Анализируя экспериментальные данные, представленные в таблице 3, можно сделать вывод, что каталитический хемосорбент обеспечивает степень превращения тиофена порядка 0.52 и 0.16 при использовании меди и оксида меди соответственно. Такая степень превращения позволяет эффективно гидрировать остаточные количества сероорганических соединений в газе до следовых значений. При этом использование оксида меди в качестве активного компонента каталитического хемосорбента позволяет получать с высокой селективностью в качестве продукта гидрирования тиофена диэтилмалеинат. Введение в хемосорбент восстановленной меди позволяет добиваться большой каталитической активности, однако в результате деструктивного гидрирования получается широкий спектр продуктов нестехиометрического состава.

Введение в состав хемосорбента оксида меди (II) позволяет формировать гранулы с прочностью до 24 Н и удельной поверхностью до 38 м²/г, при этом насыпная плотность образцов составляет около 0.7 г/см³. Если же вместо оксида меди (II) использовать металлическую медь в тех же пропорциях, прочность снижается до 17 Н, а удельная поверхность до 32 м²/г, при сохранении той же насыпной плотности. Таким образом, для создания каталитического хемосорбента на основе оксида цинка, оксид меди (II) является предпочтительной добавкой благодаря своим улучшенным эксплуатационным свойствам. Но при этом наибольшая степень превращения наблюдалась с использованием металлической меди.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Работа согласована с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2026.

Конфликт интересов

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



Список источников

1. Hanbo C., Changhui Z., Yan Z., Tingsheng Z., Chaoyue X., Lei L., Jiahen W., Jinhua L., Abdolreza S., Jing B., Baohue Z. Highly-efficient natural gas desulfurization and simultaneous H_2O_2 synthesis based on the electrochemical coupling reaction strategy. *J. Hazard. Mater.* 2024, 463, 132823. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132823.
2. Kyoung-Jin K., Yeol-Lim L., Ga-Ram H., Seon-Yong A., Beom-Jun K., Sang S. L., Yukwon J., Hyun-Seog R. A study on the activity recovery behavior of noble metal catalysts against sulfur poisoning. *Catal. Today.* 2024, 425, 114361. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114361.
3. Christian F., Pekka S., Noora K., Esa K., Mari-Leena K.-S. Desulfurization of Biomass Syngas Using ZnO-Based Adsorbents: Long-Term Hydrogen Sulfide Breakthrough Experiments. *Energy Fuels*, 2020, 34, 3316-3325. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04276.
4. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П., Гордина Н.Е., Румянцев Р.Н., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А. Синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе оксида цинка с добавками переходных металлов. *Росс. хим. журнал*, 2022, 66(4), 55. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.
5. Abhimanyu P., Mohsen R., Virginia S., Martin P.A., Marco G.B., Seyed S. M. Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends. *Sep. Purif. Technol.* 2022, 298, 121448. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121448.
6. Пивоварова Н.А., Чудиевич Д.А., Каратун О.Н., Лаврентьева Т.А., Искалиева С.К., Гибадуллин Р.Ф. Направления совершенствования сероочистки, осушки и переработки природного газа. *Нефтегазовые технол. и экол. безопас.* 2024, 3, 15-22. DOI: 10.24143/1812-9498-2024-3-15-22.
7. Овезалиев Б., Мухамметбердиев А., Аннагелдиев Д., Джумадурыев Ы. Очистка природного газа. *Наука и мировоззрение*, 2025, 43, 77 - 84.
8. Mohammad S.P., Hamed R. Desulfurization of natural gas by hydrodesulfurization followed by adsorption on ZnO-based materials. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2018, 59, 116 - 123.
9. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Material*, 2014, 7, 4, 2833 - 2881.
10. Румянцев Р.Н., Мельников А.А., Батанов А.А., Прозоров Д.А., Ильин А.А., Афинеевский А.В. Влияние условий механохимической активности на физико-химические свойства оксида цинка. *Стекло и керамика*, 2020, 10, 41-46.
11. Афанасьев С.В., Садовников А.А., Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В. Промышленный катализ в газохимии. Монография. Самара: АНО «Издательство СНЦ», 2018, 160 с.
12. Сальникова Н.В., Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П., Гордина Н.Е. Цинковый поглотитель с заданным форм-фактором: синтез, физико-химические и адсорбционные свойства. *Росс. хим. журнал*, 2024, 68, 3, 9 - 15. DOI: 10.6060/rcj.2024683.2.
13. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Talsi V.P., Likhonobov V.A. Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. *Appl. Catal., B.* 2012, 117, 177–184. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.01.014.
14. Ruiz-Martinez J., J., Buurmans I.L., Knowles W.V., Van Der Beek D., Bergwerff J.A., Vogt, E.T., Weckhuysen B. M. Microspectroscopic insight into the deactivation process of individual cracking catalyst particles with basic sulfur components. *Appl. Catal., A.* 2012, 419, 84–94. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.01.016.
15. Апостолов С.А., Бабаш С.Е., Белкина Е.И., Беренц А.Д. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть I. Санкт-Петербург: НПО "Профессионал", 2002, 988 с.

Поступила в редакцию 21.04.2026

Одобрена после рецензирования 27.05.2026

Принята к опубликованию 24.06.2026



Научная статья

УДК 667.613

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-44-53

ВОДНОДИСПЕРСИОННЫЙ ЛАКОКРАСОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

И.Г. Кольцов^{1,2}, А.А. Ильин², А.Е. Терешко², А.В. Рундин²,
В.В. Милославская¹, М.В. Селиверстова¹, С.В. Варгасова², К.Е. Дмитриев²

Иван Германович Кольцов, аспирант, руководитель группы в ЗАО «НПК ЯрЛИ»; Александр Алексеевич Ильин, д-р. хим. наук, профессор; Анастасия Евгеньевна Терешко, канд. хим. наук, доцент; Андрей Владимирович Рундин, магистр; Валентина Владимировна Милославская, зав. лаборатории; Маргарита Викторовна Селиверстова, инженер первой категории; Светлана Викторовна Варгасова, аспирант; Кирилл Евгеньевич Дмитриев, аспирант

¹ ЗАО «НПК ЯрЛИ», 150044, Россия, г. Ярославль, ул. проспект Октября 87; saxarova@yarli.ru

² ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; ilyinaa@ystu.ru

Ключевые слова:

пигментная паста,
катафорезная
грунтовка, соотношение
пигмент-связующее

Аннотация. Изучено влияние соотношения пигмент/связующее в составе катафорезной грунтовки на технологические и эксплуатационные свойства покрытий. Установлен оптимальный диапазон соотношения — 0.10-0.30. При таких параметрах достигается баланс между эффективностью электроосаждения, удельного расхода и эквивалента осаждения, а также обеспечивается максимальный уровень коррозионной стойкости (1000 ч в камере соляного тумана), высокие физико-механические и цветовые характеристики покрытий.

Для цитирования:

Кольцов И.Г., Ильин А.А., Терешко А.Е., Рундин А.В., Милославская В.В., Селиверстова М.В., Варгасова С.В., Дмитриев К.Е. Воднодисперсионный лакокрасочный материал специального назначения // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 44-53. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>

Введение

Несмотря на полувековую историю, метод электроосаждения лакокрасочных материалов (ЛКМ) остаётся одним из ведущих способов окраски [1]. Это объясняется его весомыми преимуществами, среди которых: минимальные потери ЛКМ в крупносерийном производстве, безупречное качество покрытий даже на изделиях сложной формы, экологическая безопасность и высокая автоматизация процесса [2]. Катодное осаждение обеспечивает более высокие защитные свойства покрытий по сравнению с анодным. Технология хорошо отработана и широко применяется для окрашивания металлических изделий [3-5]. Однако сложный состав



водно-дисперсионных лакокрасочных материалов порождает ряд нерешённых вопросов. Критически важно изучить, как соотношение компонентов влияет на технологические параметры нанесения и эксплуатационные свойства покрытий при катодном электроосаждении.

Цель настоящей работы – изучение влияния соотношения пигмент/связующее в составе катафорезной грунтовки на технологические и эксплуатационные свойства формируемых покрытий.

Основным связующим катафорезной грунтовки служила водная дисперсия эпоксиаминного аддукта нейтрализованного уксусной кислотой (рис. 1) со сшивающим агентом (блокированным толуилендиизоцианатом), катализатором (солью висмута в количестве 1.5 масс.%), и добавками целевого назначения [6-8]. Водная дисперсия эпоксиаминного аддукта имела следующие характеристики: кажущаяся вязкость 300 мПа·с; массовая доля нелетучих веществ 34.6 % масс.; плотность 1.05 г/см³; температура вспышки, 97 °С; водородный показатель (рН), 6.36 ед.; удельная электрическая проводимость 2066 мкСм/см.

Пигментная паста катафорезной грунтовки представляла собой вышеописанное связующее со следующими характеристиками: кажущаяся вязкость 6150 мПа·с; массовая доля нелетучих веществ 56.7 %; плотность 1.02 г/см³; температура вспышки 58 °С, с добавлением пигментной части (диоксида титан, каолина, сульфата бария, углеродной сажи, добавок целевого назначения), при этом степень наполнения составляла 13.1 об.% [9]. Диспергирование пигментной пасты осуществлялось на погружной бисерной мельнице Dispermat LC-110 до достижения степени дисперсности по гриндометру около 15 мкм [10, 11]. Полученная пигментная паста имела следующие характеристики: кажущаяся вязкость 1750 мПа·с; массовая доля нелетучих веществ 45.3 %; плотность 1.31 г/см³; водородный показатель (рН), 5.59 ед.

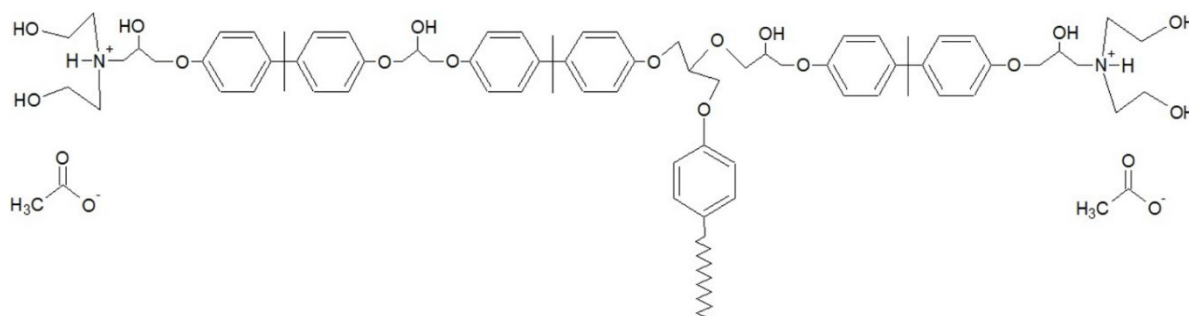


Рис. 1. Общая структурная формула эпоксиаминного аддукта нейтрализованного уксусной кислотой

Получение образцов катафорезной грунтовки с различным соотношением пигмент/связующее проводилось путем смешивания основного связующего и пигментной пасты с таким расчетом, чтобы массовая доля нелетучих веществ составляла около 20.5 % масс. В качестве разбавителя использовалась обессоленная вода [12]. Для этого в емкость из химически инертного пластика с обессоленной водой, при перемешивании лопастной мешалкой с окружной скоростью 1.5 м/с, вводилось основное связующее. Перемешивание полученной смеси осуществлялось в течение 15 минут, а затем небольшими порциями при перемешивании дозирувалась пигментная паста.



Стабилизацию катафорезной грунтовки производили в течение 24 ч при постоянном перемешивании лопастной мешалкой с окружной скоростью 1 м/с.

Были составлены одиннадцать образцов катафорезной грунтовки с различным соотношением пигмент/связующее (таблица 1).

Экспериментальная часть

Кажущуюся вязкость грунтовок определяли при температуре 23.0 ± 0.2 °С по вискозиметру Брукфильда (тип А, шпиндель – диск №3) при 20 об/мин [13]. Массовую долю нелетучих веществ определяли по [14], при этом навеска испытуемого образца составляла 1.0 ± 0.1 г, время сушки при 180 °С в течение 30 минут. Плотность грунтовок определяли по [15] при 20 °С, температуру вспышки в закрытом тигле определяли по [16]. Показатель кислотности определяли при температуре 25 °С по [17], удельную электрическую проводимость по [18], степень дисперсности по [19]. Определение соотношения пигмент/связующее осуществлялось по [20].

Нанесение грунтовочного покрытия осуществлялось на стальные пластины марки 08пс размером 70×150 мм и толщиной 0.8 мм и 0.2 мм с нанесенным цинк-фосфатным покрытием [21-24]. В качестве противоэлектрода использовалась пластинка из нержавеющей стали марки 08Х18Н10 [25], при этом соотношение катод:анод по площади составило 4:1. В роли источника постоянного напряжения служил преобразователь П-ТРП-15-400, обеспечивающий напряжение до 400 В. Температура рабочего раствора катафорезной грунтовки поддерживалась в диапазоне 30.0-30.5 °С. Время нанесения покрытия в ванне электроосаждения составляло 135 с, при этом в течение 15 с осуществляли плавный подъём напряжения до рабочего, а затем в течение 120 с проводили нанесение покрытия в потенциостатическом режиме. После нанесения покрытие промывалось обессоленной водой, далее помещалось в сушильную камеру. Отверждение проводилось при температуре 170 °С. Пластины с нанесенными покрытиями перед испытаниями выдерживались при комнатной температуре в течение 1 суток.

Внешний вид покрытия определяли по [26], толщину полученный покрытий определяли по [27], и она составляла 19-22 мкм; прочность покрытия при растяжении по Эриксену [28], прочность покрытий при ударе [29] на приборе У-1а (прямой удар), адгезия методом решетчатых надрезов [30], блеск [31], шероховатость [32, 33], эластичность покрытия при изгибе определялась по [34] на пластинах толщиной 0,2 мм, цветовые характеристики [35], твердость покрытия по карандашу [36]. Определение проникающей способности проводилось согласно [37] метод Б, стойкость к воздействию 5%-ного соляного тумана (распространение коррозии от надреза) (метод Б) [38].

Л-панель тест (ЛПТ) определяли согласно методике [39]. При этом оценивали разницу в шероховатости, блеске и толщине покрытий на горизонтальной и вертикальной поверхности по 100 бальной шкале. Шероховатость оценивалась от 0 до 50 баллов, где 0 баллов – это менее 2.5%, а 50 баллов – это более 125.0%. Блеск - от 0 до 35 баллов, где 0 баллов – это менее 2.5%, а 35 баллов – это более 88.0 %. Толщина - от 0 до 15 баллов, где 0 баллов – это менее 2.5%, а 15 баллов – это более 38.0%. Обобщенный ЛПТ показатель



в баллах вычислялся по формуле: $ЛПТ = РШ + РБ + РТ$, где РШ – разница в шероховатости (R_a), балл; РБ – разница в блеске, балл; РТ – разница в толщине, балл.

Определение удельного расхода катафорезной грунтовки, эквивалента осаждения и выхода по кулонам проводилось согласно методикам, описанным в [40, 41]. Смываемость мокрой электрофорезной пленки определялась по [42].

Обсуждение результатов

В первую очередь, после стабилизации растворов катафорезной грунтовки определяли фактическое соотношение пигмент/связующее, удельную электрическую проводимость, концентрацию ионов водорода, массовую долю нелетучих веществ (таблица 1).

Таблица 1. Некоторые показатели катафорезной грунтовки

Соотношение пигмент/связующее		Удельная электрическая проводимость, мкСм/см	Концентрация ионов водорода (рН)	Массовая доля нелетучих веществ, %
расчетное	фактическое			
0.00	0.00	1547	5.39	20.56
0.05	0.04	1552	5.35	20.70
0.10	0.09	1589	5.36	20.40
0.15	0.15	1641	5.34	20.36
0.20	0.19	1559	5.35	20.10
0.25	0.25	1530	5.41	20.36
0.30	0.29	1508	5.36	20.00
0.35	0.36	1631	5.41	20.47
0.40	0.40	1624	5.40	20.19
0.45	0.45	1551	5.37	20.62
0.50	0.48	1520	5.37	20.14

Из таблицы 1 видно, что все перечисленные показатели находятся на одном уровне. Это указывает на то, что составленные композиции могут выступать в качестве модельных систем для изучения влияния соотношения пигмент/связующее на технологические и эксплуатационные свойства разрабатываемой катафорезной грунтовки. Незначительные отклонения параметров обусловлены погрешностью измерительных приборов и методик измерения.

Влияние соотношения пигмент/связующее на технологические параметры.

Из таблицы 2 видно, что рабочее напряжение после введения пигментной пасты в водную композицию (при соотношении пигмент/связующее более 0.05) снижается на 30 В – с 260 до 230 В – и остаётся постоянным при дальнейшем увеличении соотношения. Это обусловлено наличием в композициях пигментов, которые увеличивают электрофоретическую подвижность катафорезной грунтовки, при этом дальнейшее увеличение количества пигментов в составе грунтовки не оказывают влияния на сопротивление мокрой пленки.

Эквивалент осаждения уменьшается с увеличением содержания пигментов в грунтовке. Это свидетельствует об улучшении электрокинетических свойств системы,



что делает процесс осаждения более эффективным. Удельный расход грунтовки возрастает с увеличением содержания пигмента из-за роста плотности покрытия и вязкости состава, что требует большего количества материала для достижения заданной толщины покрытия.

Таблица 2. Технологические свойства катафорезной грунтовки

Соотношение пигмент/связующее										
0.00	0.04	0.09	0.15	0.19	0.25	0.29	0.36	0.40	0.45	0.48
Напряжение нанесения, В										
260	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Эквивалент осаждения, Кл/г										
39.0	38.6	36.8	35.8	34.5	34.1	33.5	32.9	32.1	31.9	31.7
Удельный расход, г/м ² ·мкм										
1.38	1.39	1.40	1.41	1.45	1.50	1.57	1.67	1.71	1.74	1.78
Выход по кулонам, Кл/м ² ·мкм										
53.8	53.7	51.5	50.5	50.0	51.2	52.6	54.9	54.9	55.5	56.4

Эффективность электроосаждения катафорезной грунтовки, характеризуемая выходом по кулонам демонстрирует немонотонную зависимость от соотношения пигмент/связующее: на начальной стадии, до соотношения пигмент/связующее 0.20, наблюдается снижение выхода по кулонам за счёт повышения электропроводности суспензии, ускоряющего движение заряженных частиц, и роста плотности частиц, улучшающего их электрофоретическую подвижность. Выше этого критического соотношения выход по кулонам начинает возрастать из-за увеличения вязкости композиции, затрудняющего массоперенос частиц, формирования агрегатов частиц, снижающих эффективную подвижность заряженных компонентов.

Следует отметить, что в результате электроосаждения катафорезной грунтовки при всех соотношениях пигмент/связующее формируются мокрые сплошные пленки, которые не смываются при повторном погружении в ванну электроосаждения.

Оптимальное с технологической точки зрения соотношение пигмент/связующее, обеспечивающее баланс между эффективностью и качеством покрытия, находится в диапазоне 0.10-0.30.

Влияние соотношения пигмент/связующее на эксплуатационные показатели покрытий.

Соотношение пигмент/связующее влияет на декоративные, физико-механические и защитные свойства отвержденных катафорезных покрытий. Результаты исследований приведены в таблице 3.

При соотношении пигмент/связующее до 0.30 покрытия получают однородными и гладкими — без кратеров, пор и морщин. Превышение данного значения приводит к росту вязкости, ухудшению розлива мокрых плёнок и возникновению слабовыраженной шагренни. Дальнейшее увеличение соотношения вызывает появление выраженной шагренни, однако кратеры, поры и морщины по-прежнему не наблюдаются.

Логично, при увеличении соотношения пигмент/связующее катафорезной грунтовки наблюдалась тенденция на снижение блеска покрытия и, соответственно, увеличение средней арифметической (R_a), среднеквадратичной (R_q) шероховатости



покрытия, а также разницы между максимальным и минимальным отклонением профиля (R_z). Это обусловлено увеличением концентрации пигментов на поверхности покрытия, которые образуют микронеровности, рассеивающие падающий свет.

Таблица 3. Эксплуатационные свойства катафорезных покрытий

Соотношение пигмент/связующее										
0.00	0.04	0.09	0.15	0.19	0.25	0.29	0.36	0.40	0.45	0.48
Внешний вид покрытия										
Однородное, гладкое, без кратеров, пор и морщин							Однородное, с легкой шагренью, без кратеров, пор и морщин		Однородное, с шагренью, без кратеров, пор и морщин	
Блеск, единиц блеска, угол измерения 60°										
101-103	86-88	83-85	79-81	75-77	66-68	68-70	59-61	62-64	57-59	48-50
Шероховатость, мкм										
Среднеарифметическая (R _a)										
0.241	0.242	0.240	0.235	0.244	0.258	0.317	0.317	0.382	0.549	0.715
Среднеквадратичная (R _q)										
1.473	1.632	1.535	1.462	1.633	1.781	1.940	2.116	2.229	3.100	4.077
Разница отклонения профиля (R _z)										
0.301	0.305	0.298	0.289	0.314	0.321	0.394	0.392	0.472	0.673	0.872
Цветовые характеристики										
Светлота, L*										
53.56	38.95	37.41	36.96	36.81	36.64	36.65	36.64	36.32	36.42	36.13
a*										
0.69	0.46	-0.33	-0.48	-0.48	-0.47	-0.45	-0.45	-0.42	-0.43	-0.41
b*										
12.41	2.29	-0.51	-1.18	-1.67	-1.82	-2.04	-2.11	-2.24	-2.31	-2.40
C*										
12.42	2.34	0.60	1.27	1.74	1.88	2.09	2.15	2.28	2.35	2.44
h										
86.84	78.65	237.18	247.79	254.13	255.69	257.63	257.84	259.43	259.50	260.40
Л-панель тест, балл										
0	7	11	13	17	18	25	45	53	75	79
Проникающая способность, см										
21.3	20.8	20.9	21.0	20.8	20.9	20.8	20.6	20.5	20.1	19.8
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Прочность при растяжении по Эриксену, мм										
9.5	9.3	9.1	8.4	8.3	7.9	7.5	7.1	6.9	6.4	6.2
Прочность покрытия при ударе, см										
50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Эластичность покрытия при изгибе, мм										
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Твердость покрытия по карандашу										
4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
Стойкость покрытия в камере соляного тумана, ч										
500	620	620	840	1000	1000	1000	840	620	500	500



Исследование цветовых характеристик катафорезных покрытий показало, что при минимальных соотношениях пигмент/связующее (0.00–0.04) формируются лессирующие покрытия с высокой светлотой (L^* 53.56–38.95) и жёлтым оттенком (h 86.84 –78.65), тогда как увеличение доли пигмента до 0.09–0.15 вызывает резкое снижение светлоты до 37.41–36.96 и начало смещения цветового тона в сине-зелёную область (h 237.18 – 247.79). При дальнейшем повышении содержания пигмента (0.19–0.48) светлота стабилизируется на уровне 36.13–36.65, оттенок окончательно смещается в сине-зелёный диапазон (h 254.13 –260.40), а насыщенность цвета снижается — хроматичность (C^*) падает с 12.42 до 2.44. При этом параметр a^* переходит из положительной области (0.69 при 0.00 — красноватый оттенок) в отрицательную (–0.41 при 0.48 — зеленоватый), а параметр b^* уменьшается с 12.41 (жёлтый) до –2.40 (сине-зелёный), что подтверждает комплексное изменение цветового профиля покрытия при росте доли пигмента. Таким образом, начиная с соотношения 0.15 и выше, покрытие приобретает стабильный сине-зеленоватый оттенок с пониженной насыщенностью и постоянной светлотой.

При повышении соотношения пигмент/связующее увеличивается количество баллов по ЛПТ, указывающее о влиянии геометрии окрашиваемой поверхности: возрастает разница в качестве покрытия и количестве осажденной грунтовки на вертикальной и горизонтальной плоскости. Данную особенность следует учитывать при окраске изделий сложной формы. В этом случае необходимо повышать толщину последующих наносимых слоев ЛКМ, чтобы получить однородное покрытие на горизонтальной и вертикальной поверхности изделия.

Введения пигментной пасты в водную композицию приводит к падению проникающей способности грунтовки из-за снижения рабочего напряжения (с 260 до 230 В) и увеличения вязкости композиций.

Прочность покрытия при растяжении снижается при увеличении соотношения пигмент/связующее, что обусловлено увеличением концентрации напряжений в полимерной фазе вокруг твердых частиц пигмента. Другие изученные физико-механические свойства катафорезных покрытий (адгезия, прочность при ударе, эластичность при изгибе и твердость по карандашу) находятся на одном уровне и не зависят от соотношения пигмент/связующее.

Защитные свойства покрытий оценивали по стойкости в камере соляного тумана (таблица 3). При увеличении соотношения пигмент/связующее до 0.29 наблюдается улучшение противокоррозионных свойств покрытия. Это обусловлено наличием пигментов и наполнителей в покрытии, которые создают дополнительный барьер против проникновения коррозионно-активных веществ. Дальнейшее увеличение концентрации пигментов в грунтовке приводит к уменьшению стойкости покрытий в камере соляного тумана. Это связано с ухудшением сплошности покрытия и возникновением микропор и трещин из-за внутренних напряжений, вызванных уменьшением доли связующего.

Выводы

При изучении влияния соотношения пигмент/связующее в составе катафорезной грунтовки на технологические и эксплуатационные свойства формируемых покрытий



установлен оптимальный диапазон его варьирования 0.10–0.30. В этих условиях достигается баланс между эффективностью электроосаждения (выходом по кулонам), удельным расходом и эквивалентом осаждения катафорезной грунтовки. В установленных границах диапазона образуются покрытия, обладающие максимальной стойкостью в камере соляного тумана - 1000 ч с нарезом, а также отличными цветовыми и физико-механическими характеристиками. Полученные данные позволяют подбирать состав грунтовки с учётом требуемых технологических и эксплуатационных свойств.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта «Модифицирование лакокрасочных материалов, не содержащих летучих органических соединений, с целью улучшения технологических и эксплуатационных свойств» по программе развития ЯГТУ в рамках участия в программе Минобрнауки России «Приоритет 2030» в 2026 году.

Конфликт интересов

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

Список источников

1. Крылова И.А., Котлярский Л.Б., Стуль Т.Г. Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1974, 135 с.
2. Квасников М.Ю., Точилкина В.С., Рудковская Л.А., Крылова И.А., Павлихин С.Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждением водоразбавляемым ЛКМ. *Промышленная окраска: Технологии. Материалы. Оборудование*, 2008, 4, 6-11.
3. Чурилов Ю.В., Должанская А.М., Силаева А.А., Родионова Н.А., Точилкина Е.О., Квасников М.Ю. Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*, 2022, 14(3), 361-367. DOI: 10.17516/1998-2836-0244. URL: https://elibr.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/144186/08_Churilov.pdf (дата обращения 13.04.2026).
4. Квасников М.Ю., Замшин В.А., Кудлю В.Л., Ильина Н.С., Чинов В.В., Непочатов В.М. Новая технология получения электрофоретического покрытия на деталях вертолета, эксплуатирующихся в условиях фреттинг-коррозии. *Авиационные материалы и технологии*, 2019, 4(57), 49-55. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-49-55. URL: https://journal.viam.ru/en/system/files/uploads/pdf/2019/2019_4_7.pdf (дата обращения 13.03.2026).
5. Sen S., Chatterjee A., Ramakanth D., Singh SH., Maji P.K. Recent advances in cathodic electrodeposition coatings with special reference to resin materials: A comprehensive review. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 190(23), 108387. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108387.
6. Усманов Х.А.У. Выбор подходящего связующего для пленкообразующей части грунтовки катодного электроосаждения. *ТЕСНика*, 2020, (1), 30-33. DOI: 10.24411/2181-0753/2020-10006. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vybor-podhodyaschego-svyazuyuschego-dlya-plenkoobrazuyuschey-chasti-gruntovki-katodnogo-elektroosazhdeniya/viewer> (дата обращения 05.03.2026).
7. Инаков Т.К., Долимова М.Я., Махамматова С.Х., Косимов А., Инаков К.Т.У. Перспектива выбора подходящего связующего для пленкообразующей части грунтовки. *Life Sciences and Agriculture*, 2020, (3-2), 37-40. DOI: 10.24411/2181-0761/2020-10132. URL: <https://sciup.org/journal-1411104/2020-3-2> (дата обращения 25.12.2024).



8. Акар К.М., Родников Д.Т., Горбунова А.О., Курова Н.В., Малявина Я.М., Силаева А.А. Исследование стабильности водных систем на основе блокированных изоцианатов для применения в катафорезных покрытиях. *Успехи в химии и химической технологии*, 2024, 38(6), 8-10.
9. Чурилов Ю.В., Силаева А.А., Макаров А.В., Должанская А.М. Разработка технологии получения пигментной пасты на основе эпоксиаминного олигомера для получения покрытий методом катодного электроосаждения. *Журнал прикладной химии*, 2022, 95(9), 1137-1142. DOI: 10.31857/S0044461822090055. URL: https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=prikkhim&year=2022&vol=95&iss=9&file=PrikKhim_2209005Churilov.pdf (дата обращения 13.03.2026).
10. Васялина А.А., Ожиганов В.В., Бакунин Д.О., Ильин А.А. Улучшение диспергируемости воднодисперсионной грунтовки. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2022, 3(4), 15-18. DOI: 10.52957/27821900_2022_04_15. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5030/view> (дата обращения 08.03.2026).
11. Кольцов И.Г., Ильин А.А., Милославская В.В., Хлопотинин А.Д. Технологические и эксплуатационные свойства катафорезной грунтовки. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2025, 6(2), 57-64. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view> (дата обращения 18.04.2026).
12. ГОСТ Р 58144-2018. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019, 14 с.
13. ГОСТ 25271-93. Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду. М.: Издательство стандартов, 1994, 14 с.
14. ГОСТ 31939-2012. Лакокрасочные материалы. Определение массовой доли нелетучих веществ. М.: Стандартинформ, 2014, 12 с.
15. ГОСТ 31992.1-2012. Материалы лакокрасочные. Метод определения плотности. Часть 1. Пикнометрический метод. М.: Стандартинформ, 2013, 12 с.
16. ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле. М.: Издательство стандартов, 1994, 7 с.
17. ГОСТ 33290-2023. Материалы лакокрасочные, применяемые в строительстве. Общие технические условия. М.: Российский институт стандартизации, 2023, 20 с.
18. ГОСТ 21119.7-75. Красители органические и пигменты неорганические. Метод определения удельной электрической проводимости водной вытяжки. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999, 2 с.
19. ГОСТ 31973-2013. Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира. М.: Стандартинформ, 2014, 11 с.
20. ISO 22553-16:2022. Paints and varnishes — Electro-Deposition coatings, Part 16: Pigment-binder ratio. G.: International Organization for Standardization, 2022, pp.4.
21. ГОСТ 8832-2024. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания. М.: Российский институт стандартизации, 2024, 12 с.
22. ГОСТ 16523-97. Прокат тонколистовой из углеродистой стали качественной и обыкновенного качества общего назначения. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2008, 16 с.
23. Овчинникова В.В., Нефедов Н.И., Мазурова Д.В., Абрашов А.А. Исследование влияния способов обработки поверхности на антикоррозийные свойства катафорезного покрытия на основе грунтовки HR-4000ALB/HR-6000. *Успехи в химии и химической технологии*, 2023, 37 (6), 94-96.
24. ГОСТ 9045-93. Прокат тонколистовой холоднокатаный из низкоуглеродистой качественной стали для холодной штамповки. Технические условия. М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997, 13 с.
25. ГОСТ 5632-2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. М.: Стандартинформ, 2015, 52 с.
26. ГОСТ Р 51691-2008. Материалы лакокрасочные. Эмали. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2009, 15 с.
27. ГОСТ 31993-2013. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия. М.: Стандартинформ, 2014, 16 с.
28. ГОСТ 29309-92. Покрытие лакокрасочные. Определение прочности при растяжении. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 7 с.



29. ГОСТ 4765-2024. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при ударе. М.: ФГБУ «Институт стандартизации», 2024, 12 с.
30. ГОСТ 31149-2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. М.: Стандартиформ, 2014, 16 с.
31. ГОСТ 31975-2017. Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий под углом 20°, 60°, 85°. М.: Стандартиформ, 2017, 24 с.
32. ГОСТ Р 71448-2024. Оптика и фотоника. Шероховатость поверхности. Параметры и типы направлений неровностей поверхности. М.: ФГБУ «Институт стандартизации», 2025, 12 с.
33. ГОСТ 19300-86. Средства измерений шероховатости поверхности профильным методом. Профилографы-профилометры контактные. Типы и основные параметры. М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. 11 с.
34. ГОСТ 6806-2024. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе. М.: ФГБУ «Институт стандартизации», 2024, 13 с.
35. ГОСТ Р 71216-2024. Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Измерение цвета. Расчет цветовых различий и индекса метамерии. М.: ФГБУ «Институт стандартизации», 2024, 33 с.
36. ГОСТ Р 54586-2011. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу. М.: ФГУП «Стандартиформ», 2012, 12 с.
37. ГОСТ Р 9.413-2007 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Определение проникающей способности водоразбавляемых лакокрасочных материалов при электроосаждении. М.: ФГУП «Стандартиформ», 2020, 12 с.
38. ГОСТ 9.401-2018. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов. М.: Стандартиформ, 2018. – 122 с.
39. ISO 22553-16:2022. Paints and varnishes — Electro-Deposition coatings, Part 12: Sedimentation on horizontal areas. G.: International Organization for Standardization, 2020, pp.12.
40. ISO 22553-14:2022. Paints and varnishes — Electro-Deposition coatings, Part 14: Determination of deposition behaviour. G.: International Organization for Standardization, 2021, pp.6.
41. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пэйнт-Медиа, 2015, 378 с.
42. ISO 22553-13:2022. Paints and varnishes — Electro-Deposition coatings, Part 13: Determination of re-solving behaviour. G.: International Organization for Standardization, 2021, pp.6.

Поступила в редакцию 02.07.2026

Одобрена после рецензирования 30.07.2026

Принята к опубликованию 11.08.2026



Научная статья

УДК 661.18

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-54-60

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СИНЕРГИЗМА ИЛИ КОНКУРЕНЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМ ИОНОГЕННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Н. Колосова^{1,2}, А.Е. Терешко¹, А.А. Ильин¹

Анастасия Николаевна Колосова, аспирант, инженер-эколог ООО «ЭкоЦентр»; Анастасия Евгеньевна Терешко, канд. хим. наук, доцент; Александр Алексеевич Ильин, д-р. хим. наук, профессор

¹ ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Российская Федерация, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; lyapisniska@yandex.ru

² ООО «ЭкоЦентр», 150040, Россия, г. Ярославль, ул. Некрасова, д. 68

Ключевые слова:

поверхностно-активные вещества, ионогенные поверхностно-активные вещества, неионогенные поверхностно-активные вещества, синергизм, полярность, критическая концентрация мицеллообразования, поверхностная активность, адсорбция.

Аннотация.

Проведена оценка влияния синергизма или конкуренции ионогенных поверхностно-активных веществ (ИПАВ) и неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при их различном соотношении. Взаимодействие ПАВ оценивалось по следующим параметрам: критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностная активность, предельная адсорбция на границе раздела фаз, площадь молекулярной площадки. Установлено, что более полярные ИПАВ (глицерин, ПЭГ-4000) оказывают более выраженный синергетический эффект в системе с ИПАВ. Полученные результаты исследований могут быть использованы в регулировании свойств водно-дисперсионных лакокрасочных материалах.

Для цитирования:

Колосова А.Н., Терешко А.Е., Ильин А.А. Изучение влияния синергизма или конкуренции взаимодействия систем ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 54-60. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>

Введение

Современное производство моющих средств, эмульсий, водно-дисперсионных лакокрасочных материалов, и нефтепродуктов основывается на использовании многокомпонентных систем. Добавление в рецептуру поверхностно-активных веществ (ПАВ) ионогенного (ИПАВ) и неионогенного (НПАВ) типа позволяет достичь синергетического эффекта при их совместном использовании. Например, улучшить смачивание, стабилизировать дисперсные системы. Одной из проблем является



отсутствие информации о характере взаимодействия между представителями ИПАВ и НПАВ [1-5]. Понимание того, какой тип взаимодействия происходит (синергизм или конкуренция) при взаимодействии в паре ИПАВ и НПАВ, имеет особое значение. Это необходимо для снижения расхода дорогостоящих компонентов лакокрасочных материалов, для определения ухудшения свойств такой системы или прогнозирования их эксплуатационных свойств [6-8].

Одной из основных проблем является отсутствие критериев, позволяющих заранее предсказать, приведет ли смешение ИПАВ и НПАВ к образованию устойчивой системы (усиление стабилизации, снижение поверхностного натяжения) или к ухудшению агрегативной устойчивости системы.

В связи с этим целью данного исследования является анализ условий проявления взаимодействия или конкуренции в смесях ИПАВ и НПАВ, возможность установления зависимости между составом смеси и свойствами системы (поверхностная активность, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)) [9-13].

Объекты исследований

Объектами исследования являлись ИПАВ и НПАВ. В качестве НПАВ были взяты: поливиниловый спирт (ПВС) [14], глицерин, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), ОП-7, полиэтиленгликоль с молекулярной массой 4000 (ПЭГ-4000). Для исследования ИПАВ были выбраны: силиконовый пеногаситель на основе полисилоксанов и полигликолей (ВУК-21), полиуретановый загуститель с гидрофобной модификацией (acrisol2020), полимерный диспергатор (на основе полиакриловой кислоты) (Orotan-731A), полимерный диспергатор (на основе полиакриловой кислоты) (Orotan-681), сульфанол, триполифосфат натрия, оксиэтилированный спирт (ОС-20). Оценка степени влияния ПАВ проводилась путем сравнения следующих показателей: ККМ [15], поверхностная активность, предельная адсорбция и площадь молекулярной площадки на границе раздела фаз.

Критическая концентрация мицеллообразования и поверхностная активность ПАВ рассчитывались с использованием зависимостей поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от их концентрации. Определение поверхностного натяжения водных растворов ПАВ осуществлялось по методу Вельгельми. Предельная величина адсорбция на границе раздела «раствор-воздух» и размер молекулярной площадки ПАВ определялись с помощью уравнения Шишковского.

Результаты исследований

Для изучения синергизма или конкуренции проводились исследования свойств ИПАВ и НПАВ в водных растворах [14]. Результаты исследования свойств ПАВ представлены в таблице 1.



Таблица 1. Свойства ПАВ

Наименование ПАВ	ККМ, г/л	Поверхностная активность, мН/м	Предельная величина адсорбции, г/м ²	Размер молекулярной площадки ПАВ, м ²
ВУК-21	0.09	0.37	$1.97 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-21}$
acrisol2020	0.05	0.15	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$12.8 \cdot 10^{-21}$
Orotan-681	0.02	0.30	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$13.5 \cdot 10^{-21}$
Orotan-731A	0.23	0.37	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$10.9 \cdot 10^{-21}$
Сульфанол	0.20	0.44	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$15.5 \cdot 10^{-21}$
Триполифосфат натрия	0.10	0.20	$9.03 \cdot 10^{-5}$	$18.4 \cdot 10^{-21}$
ОС-20	0.05	0.27	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$10.9 \cdot 10^{-21}$
ПВС	0.09	0.32	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$14.5 \cdot 10^{-21}$
ОП-7	0.13	0.5	$1.48 \cdot 10^{-4}$	$11.2 \cdot 10^{-21}$
КМЦ	0.11	0.20	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$10.4 \cdot 10^{-21}$
ПЭГ-4000	0.07	0.21	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$9.65 \cdot 10^{-21}$

Показано, что наибольшей поверхностной активностью в водных растворах обладают ОП-7 (0.50 мН/м), сульфанол (0.44 мН/м) и ВУК-21 (0.37 мН/м). Эти ПАВ способны эффективно снижать поверхностное натяжение водных систем при малых концентрациях. Наименьшую поверхностную активность проявили acrisol2020 (0.15 мН/м), триполифосфат натрия и КМЦ (по 0.20 мН/м). Эти ПАВ более склонны к мицеллообразованию в объёме, а не на поверхности раздела фаз. Самая низкая ККМ наблюдается для Orotan-681 (0.015 г/л), что указывает на высокую гидрофобность и способность к мицеллообразованию при малых концентрациях. Размер молекулярной площадки ПАВ варьируется от $8.4 \cdot 10^{-21}$ м² (ВУК-21) до $18.4 \cdot 10^{-21}$ м² (триполифосфат натрия). Причем отмечается, что для ПАВ с более высоким значением поверхностной активности наблюдается меньшее значение молекулярной площадки, что свидетельствует о более плотной упаковке молекул ПАВ на границе раздела фаз.

Исследование синергизма или конкуренции ионогенных и неионогенных ПАВ проводились при введении ИПАВ в водные растворы НПАВ: ПВС, глицерина, КМЦ, ОП-7, ПЭГ-4000 при их различной концентрации (0.2%; 0.5%; 1%).

В таблице 2 представлены результаты исследования свойств ИПАВ в среде ПВС при концентрации 0.2%; 0.5%; 1%.

Таблица 2. Свойства ИПАВ в водных растворах ПВС

ИПАВ	ККМ, г/л			Поверхностная активность, мН/м			Предельная величина адсорбции, г/м ² ·10 ⁴			Размер молекулярной площадки ПАВ, м ² ·10 ²¹		
	Концентрация раствора ПВС, % масс.											
	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
ВУК-21	0.13	0.19	0.16	0.59	0.63	0.62	1.71	1.43	1.73	9.69	11.6	9.61
Acrisol2020	0.81	0.82	0.81	0.33	0.31	0.26	1.62	1.44	1.35	10.2	11.5	11.5
Orotan-731A	0.10	0.05	0.12	0.27	0.22	0.42	1.42	1.54	1.24	11.3	10.4	12.9
Orotan-681	0.05	0.16	0.05	0.42	0.16	0.18	1.32	1.50	1.54	12.6	11.1	10.7
Сульфанол	0.07	0.28	0.10	0.33	0.50	0.38	1.55	1.58	1.70	10.4	10.2	9.45
Триполифосфат натрия	0.08	0.13	0.23	0.16	0.26	0.10	1.60	1.75	1.71	10.0	9.2	9.39
ОС-20	0.07	0.14	0.08	0.38	0.39	0.41	1.04	1.36	1.39	12.2	10.9	11.9



Как видно из представленных данных таблицы 2, поверхностная активность большинства ИПАВ в присутствии ПВС ниже, чем в воде. Исключение составляют ВУК-21, acrisol2020 и ОС-20, которые демонстрируют некоторое увеличение поверхностной активности. Например, у ВУК-21 поверхностная активность возрастает почти в два раза (с 0.37 до 0.59–0.63 мН/м). Это говорит о том, что ВУК-21 положительно реагирует на присутствие ПВС, возможно, образуя смешанные адсорбционные слои на границе раздела фаз. Предельная адсорбция для ВУК-21 при 0.2% ПВС составляет $1.71 \cdot 10^{-4}$ г/м², что ниже, чем в воде $1.97 \cdot 10^{-4}$ г/м², то есть молекулы ПВС занимают часть межфазной поверхности. Размер молекулярной площадки увеличивается в 0.5% растворе ПВС у ВУК, Acrilos 2020, Orotan 681, Сульфанола. Затем с увеличением концентрации раствора ПВС до 1% уменьшается.

В таблице 3 представлены результаты исследования свойств ИПАВ в водных растворах глицерина.

Таблица 3. Свойства ИПАВ в водных растворах глицерина

ИПАВ	ККМ, г/л			Поверхностная активность, мН/м			Предельная величина адсорбции, г/м ² ·10 ⁴			Размер молекулярной площадки ПАВ, м ² ·10 ²¹		
	Концентрация раствора глицерина, % масс.											
	0.2	0.5	1	0.1	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
ВУК-21	0.10	0.11	0.06	0.58	0.63	0.56	1.60	1.64	1.53	10.4	10.1	10.9
acrisol2020	0.08	0.07	0.16	0.52	0.55	0.57	1.39	1.36	1.43	11.9	12.2	11.6
Orotan-731A	0.05	0.08	0.11	0.41	0.43	0.48	1.64	1.36	1.92	9.8	11.8	8.4
Orotan-681	0.06	0.19	0.11	0.55	0.54	0.54	1.19	1.39	1.55	14.0	11.9	10.7
Сульфанол	0.78	0.1	0.10	0.53	0.55	0.55	1.33	0.88	1.68	12.1	18.3	9.6
Триполифосфат натрия	0.05	0.07	0.07	0.55	0.57	0.57	1.75	1.23	1.32	9.2	13.0	12.2
ОС-20	0.05	0.09	0.05	0.59	0.59	0.59	1.51	1.79	1.50	11.0	9.3	11.0

Из данных таблицы 3 видно, что присутствие глицерина в водных системах приводит к повышению поверхностной активности ИПАВ по сравнению с водными растворами. Так Acrisol2020, имеющий в воде поверхностную активность всего 0.15 мН/м, в присутствии глицерина достигает значения 0.516 мН/м, для триполифосфата натрия значение поверхностной активности увеличивается с 0.200 мН/м до 0.546 мН/м. Для ВУК-21 наблюдается увеличение значения поверхностной активности 0.37 мН/м до 0.58–0.63 мН/м. Значение предельной адсорбции на межфазной границе раствор ИПАВ – воздух в присутствии глицерина не всегда растёт, но размер молекулярной площадки у многих ИПАВ уменьшается. Например, у сульфанола размер молекулярной площадки снижается с $15.5 \cdot 10^{-21}$ м² (в воде) до $12.1 \cdot 10^{-21}$ м² (в 0.2% растворе глицерина) и даже до $9.57 \cdot 10^{-21}$ м² (в 1% растворе глицерина). Это означает более плотную упаковку молекул ИПАВ на поверхности раздела фаз. У Orotan-681 площадь молекулярной площадки уменьшается с $13.5 \cdot 10^{-21}$ м² до $14 \cdot 10.7 \cdot 10^{-21}$ м² в присутствии глицерина.

Глицерин является полярной средой, образующей разветвлённую сетку водородных связей, за счет чего он «связывает» свободные молекулы воды, уменьшая растворимость ИПАВ в объёме и заставляя их концентрироваться на границе раздела фаз, что приводит к повышению значений поверхностной активности ИПАВ. Можно заключить, что глицерин представляет собой универсальный синергетик для исследованных ИПАВ.



В таблице 4 представлены результаты исследования свойств ИПАВ в среде КМЦ.

Таблица 4. Свойства ИПАВ в водных растворах КМЦ.

ИПАВ	ККМ, г/л			Поверхностная активность, мН/м			Предельная величина адсорбции, г/м²·10⁴			Размер молекулярной площадки ПАВ, м²·10²¹		
	Концентрация раствора КМЦ, % масс.											
	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
ВУК-21	0.10	0.06	0.11	0.58	0.61	0.62	1.55	1.47	1.36	10.7	11.3	12.2
acrisol2020	0.09	0.05	0.08	0.59	0.58	0.60	1.02	1.57	1.27	16.3	10.6	13.1
Orotan-731A	0.08	0.06	0.10	0.43	0.44	0.47	1.39	1.69	1.43	11.6	9.54	11.2
Orotan-681	0.05	0.08	0.27	0.29	0.45	0.42	1.51	1.21	1.71	10.0	13.7	9.72
Сульфанола	0.05	0.10	0.09	0.52	0.52	0.51	1.62	1.43	1.19	9.95	11.2	13.5
Триполифостат натрия	0.05	0.08	0.05	0.42	0.47	0.42	1.66	1.08	1.56	9.69	14.9	10.3
ОС-20	0.09	0.08	0.09	0.63	0.62	0.61	1.42	1.54	1.47	11.7	10.8	11.3

В КМЦ увеличиваются значения показателей для Acrisol2020 и ОС-20, это может быть связано с тем, что КМЦ помогает ориентации молекул ИПАВ на границе раздела фаз, возможно образование водородных связей между гидроксильными группами ИПАВ и карбоксильными группами КМЦ.

Снижение поверхностной активности сульфанола в присутствии КМЦ может быть связано влиянием отрицательно заряженных карбоксильных групп КМЦ, которые могут взаимодействовать с анионной частью молекул сульфанола. В результате в системе снижается концентрация поверхностно-активных анионов ПАВ. Размер молекулярной площади для сульфанола растет с $10.9 \cdot 10^{-21}$ м² (в 0.2% растворе КМЦ) до $13.5 \cdot 10^{-21}$ м² (в 1% растворе КМЦ), что свидетельствует о более рыхлой упаковке молекул сульфанола на поверхности раздела фаз. Противоположная ситуация наблюдается для Orotan-731A и Orotan-681: их поверхностная активность в среде КМЦ снижается. Таким образом, в присутствии КМЦ наблюдается выборочная синергия с ИПАВ. Он улучшает поверхностные свойства ОС-20, acrisol2020 и ВУК-21, но ухудшает свойства остальных ИПАВ.

В таблице 5 представлены результаты исследования свойств ИПАВ в среде ОП-7.

Таблица 5. Свойства ИПАВ в водных растворах ОП-7.

ИПАВ	ККМ, г/л			Поверхностная активность, мН/м			Предельная величина адсорбции, г/м ² ·10 ⁴			Размер молекулярной площадки ПАВ, м ² ·10 ²¹		
	Концентрация раствора ОП-7, % масс.											
	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
ВУК-21	0.09	0.07	0.17	0.59	0.60	0.62	1.41	1.48	1.66	11.8	11.2	9.98
acrisol2020	0.09	0.89	0.06	0.49	0.52	0.49	1.67	1.45	1.64	9.95	11.5	10.1
Orotan-731A	0.18	0.10	0.05	0.51	0.51	0.50	1.50	1.43	1.28	10.7	11.3	12.5
Orotan-681	0.13	0.10	0.11	0.49	0.49	0.51	1.32	1.58	1.40	12.6	10.5	11.9
Сульфанола	0.08	0.06	0.05	0.48	0.49	0.50	1.75	1.47	1.57	9.17	10.9	10.2
Триполифостат натрия	0.07	0.09	0.07	0.49	0.49	0.36	1.52	1.48	1.60	10.6	10.4	10.0
ОС-20	0.16	0.17	0.07	0.52	0.54	0.52	1.60	1.50	1.44	10.4	11.1	11.5



Из данных таблицы 5 следует, что по сравнению с водными растворами в присутствии ОП-7 для многих ИПАВ наблюдается увеличение поверхностной активности. Наиболее заметный синергетический эффект наблюдается для ИПАВ, которые в воде были менее активны (acrisol2020, триполифосфат натрия). Фактически, ОП-7 выравнивает все показатели ИПАВ, поверхностная активность варьируется в пределах от 0.51 мН/м до 0.60 мН/м. Предельная адсорбция для многих ПАВ в ОП-7 остаётся на уровне $1.4-1.7 \cdot 10^{-4}$ г/м², что свидетельствует о плотном расположении молекул ИПАВ на границе раздела фаз.

В таблице 6 представлены результаты исследования свойств ИПАВ в среде ПЭГ-4000.

Таблица 6. Свойства ИПАВ в водных растворах ПЭГ-4000

ИПАВ	ККМ, г/л			Поверхностная активность, мН/м			Предельная величина адсорбции, г/м ² ·10 ⁴			Размер молекулярной площадки ПАВ, м ² ·10 ²¹		
	Концентрация раствора ПЭГ-4000, % масс.											
	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
ВУК-21	0.06	0.10	0.08	0.56	0.56	0.58	1.66	1.52	1.66	9.98	10.9	10.0
acrisol2020	0.08	0.10	0.17	0.47	0.48	0.49	1.52	1.42	1.58	10.9	11.7	10.5
Orotan-731A	0.11	0.11	0.05	0.54	0.53	0.55	1.39	1.74	1.62	11.6	9.24	9.95
Orotan-681	0.07	0.10	0.05	0.52	0.49	0.46	1.40	1.43	1.47	11.8	11.7	11.3
Сульфано	0.09	0.11	0.10	0.47	0.46	0.47	1.85	1.71	1.55	8.7	9.4	10.4
Триполифосфат натрия	0.05	0.14	0.12	0.54	0.54	0.54	1.73	1.81	1.64	9.3	8.87	9.97
ОС-20	0.06	0.09	0.11	0.56	0.58	0.55	1.52	1.69	1.69	10.9	9.8 ¹	9.84

Из результатов таблицы 6 можно отметить, что в присутствии ПЭГ-4000 также происходит увеличение значения поверхностной активности всех ИПАВ. Наиболее заметное улучшение показателей наблюдается для Acrisol2020, триполифосфат натрия и ОС-20. Здесь необходимо отметить, что полиэтиленгликоль способен образовывать мицеллы с некоторыми ИПАВ за счёт гидрофобных взаимодействий. Однако, для сульфанола значение поверхностной активности снижается в присутствии ПЭГ-4000. Таким образом, сульфано является исключением по сравнению с другими ИПАВ. В ПЭГ-4000 активность сульфанола варьируется от 0.470–0.472 мН/м.

ПЭГ-4000, как и глицерин, является более полярным по сравнению с другими изученными ИПАВ. Он может образовывать водородные связи с молекулами воды, что снижает степень взаимодействия ИПАВ с молекулами воды.

Заключение

На основании данных представленных выше, можно сделать вывод, что наибольший синергизм наблюдается в ПЭГ-4000, ОП-7, глицерине. В КМЦ наблюдается выборочный синергизм, в ПВС для большинства ИПАВ наблюдается конкуренция.

ПВС обладает высокой поверхностной активностью. Он занимает место на границе раздела фаз, не давая ПАВ адсорбироваться. Таким образом, наблюдается снижение поверхностной активности ИПАВ, увеличение ККМ, рост размера молекулярной площадки.



Глицерин и ПЭГ-4000 являются более полярной средой благодаря наличию водородных связей. ПАВ адсорбируются плотнее, размер молекулярной площадки уменьшается. Универсальный положительный эффект для всех ПАВ.

Для улучшения свойств в водно-дисперсионных системах могут подойти в качестве среды глицерин, ПЭГ-4000, ОП-7, КМЦ в паре с acrisol2020 или ОС-20, ПВС в паре с ВУК-21 или сульфанолам при концентрации 0.5%.

На основании полученных результатов могут быть разработаны рекомендации для составления рецептур водно-дисперсионных лакокрасочных материалов, позволяющие выбрать наиболее эффективную систему ПАВ и снизить расходы.

Финансирование

Работа выполнена в рамках проекта «Модифицирование лакокрасочных материалов, не содержащих летучих органических соединений, с целью улучшения технологических и эксплуатационных свойств» по программе развития ЯГТУ в рамках участия в программе Минобрнауки России «Приоритет 2030» в 2026 году.

Список литературы

1. Баранова В.И., Бирик Е.Е., Кожевникова Н.М., Малов В.А. Практикум по коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1983, 215 с
2. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. М.: Стандартинформ, 1997.
3. Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: монография. 2-е изд., доп. СПб.: Лань, 2022, 612 с.
4. Миргородская А.Б., Кушназарова Р.А., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я. Смешанные мицеллярные растворы гексадецилпиперидиниевых ПАВ и Твин 80: агрегационное поведение и солюбилизационные свойства. ЖФХ, 2020, 94(9), 1385-1390.
5. Куряшов Д.А., Лужецкий А.В., Захаров С.В., Кашапов Р.Р., Яцкевич Е.И., Вагапов Б.Р. Самоорганизация в смешанных мицеллярных растворах цвиттер-ионного и анионного поверхностно-активных веществ. Вестник Казанского технологического университета, 2013, 16(1), 32–36
6. Абрамзон А.А., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия (Ленингр. отд-ние), 1979, 376 с.
7. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992, 280 с.
8. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004, 240 с
9. Мансураева Л.М., Юсупова И.И., Булаев С.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Вестник магистратуры, 2022, 2-1(125), 30-35. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poverhnostno-aktivnye-veschestva-svoystva-i-primenenie>.
10. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1975, 512 с.
11. Куделькина Е.О. Синергетическое действие ПАВ в процессах получения микроэмульсионных систем. Advanced science: материалы XV междунар. науч.-практ. конф. Пенза: Наука и Просвещение, 2020, С. 18–20.
12. Мицеллообразование. Химическая энциклопедия, Т. 3. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992, 95–96.
13. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989, 464 с.
14. ГОСТ 10779-78. Спирт поливиниловый. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1987, 24 с.
15. ГОСТ 29232-91. Анионные и неионногенные поверхностно-активные вещества. Определение критической концентрации мицеллообразования. Метод определения поверхностного натяжения с помощью пластины, скобы или кольца. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004, 7 с.

Поступила в редакцию 22.06.2026

Одобрена после рецензирования 06.07.2026

Принята к опубликованию 08.09.2026



Научная статья

УДК 543.422.8:661.18

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-61-69

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИЭТАНОЛАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ: КИНЕТИКА ПРОЦЕССА, АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

К. А. Волжанкина¹, В. Ю. Невиницын¹, Я. И. Доронин², Я. Н. Чуткова¹,
Н. Е. Галанин¹

Ксения Алексеевна Волжанкина, магистрант; Владимир Юрьевич Невиницын, канд. тех. наук, доцент; Ярослав Игоревич Доронин, начальник ЦЗЛ; Яна Николаевна Чуткова, магистрант; Николай Евгеньевич Галанин, д-р хим. наук, профессор

¹ ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр., 7; kseniyavolzhanikina@mail.ru

² АО «Скоропусковский синтез», 141364, Россия, Московская обл., Сергиево-Посадский р-н, пгт Скоропусковский, 63, стр. 2; tangar09@mail.ru

Ключевые слова:
диэтаноламиды,
растительные
масла,
амидирование,
газовая
хроматография,
потенциометричес-
кое титрование,
кинетика реакции,
поверхностно-
активные
вещества, энергия
активации,
селективность,
синтез

Аннотация. В работе представлены результаты комплексного исследования синтеза диэтаноламидов жирных кислот (ДЭАЖК) из трёх типов растительного сырья: кокосового, пальмоядрового и подсолнечного масел квалификации RBD. Методом газовой хроматографии на аналитическом комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» определён жирнокислотный состав исходных масел и полученных продуктов амидирования. Установлено, что кокосовое и пальмоядровое масла характеризуются высоким содержанием лауриновой (47.8 – 50.8%) и миристиновой (15.8 – 18.0%) кислот, что обуславливает высокие пенообразующие свойства соответствующих ДЭАЖК. Подсолнечное масло содержит преимущественно олеиновую и линолевую кислоты (88.4%), обеспечивая загущающие и эмульгирующие характеристики. Синтез ДЭАЖК проводили при температуре 100 – 125 °С в атмосфере азота с использованием катализатора NaOH (0.1 – 0.5 мас. %). Кинетические исследования показали, что оптимальное время реакции составляет 3 – 4 часа, после чего концентрация свободного диэтанолamina (ДЭА) стабилизируется. Определение содержания свободного ДЭА проводилось двумя методами: потенциометрическим титрованием и газожидкостной хроматографией (ГХ). Для контроля содержания ДЭА лучшим способом является метод ГХ. Полученные образцы ДЭАЖК соответствуют требованиям потребителей: содержание свободного ДЭА 4.6 – 5.5%, кислотное число 1.50 – 2.82 мг КОН/г, цветность по шкале Гарднера 3 – 4. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации реакций амидирования для исследуемых масел (64 – 71 кДж/моль) и селективность образования целевых диэтаноламидов (93.8 – 96.1% при 100 °С).

Для цитирования:

Волжанкина К.А., Невиницын В.Ю., Доронин Я.И., Чуткова Я.Н., Галанин Н.Е. Синтез и физико-химическая характеристика диэтаноламидов жирных кислот на основе растительных масел: кинетика процесса, аналитический контроль // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 61-69. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>



Введение

Современная химическая промышленность переживает период трансформации, обусловленный ужесточением экологических стандартов [1] и ростом потребительского спроса на биоразлагаемые продукты [2, 3]. В секторе поверхностно-активных веществ (ПАВ) наблюдается тенденция замены традиционных синтетических компонентов на аналоги из возобновляемого сырья [4 – 6]. Диэтаноламиды жирных кислот (ДЭАЖК) представляют собой перспективный класс неионогенных ПАВ, получаемых конденсацией жирных кислот (ЖК) растительных масел с диэтаноламином [7 – 9].

Эти соединения обладают комплексом ценных свойств: высокой пенообразующей способностью, загущающим эффектом, эмульгирующей активностью и мягким воздействием на кожу [10 – 12]. ДЭАЖК демонстрируют высокую скорость биоразложения ($\geq 90\%$ за 28 дней по OECD 301B), что делает их предпочтительными с точки зрения экологической безопасности [12, 13].

Синтезу амидов жирных кислот растительных масел посвящено значительное количество исследований. Так, Карпеева И.Э. и соавторы [14] изучали амидирование подсолнечного масла, показав возможность получения продуктов с высокими пенообразующими характеристиками при температуре 110 – 130 °С. Протопопов А.В. и др. [15] оптимизировали условия реакции с участием пальмового масла, однако кинетические параметры процесса в их работах не рассматривались. Лутфуллина Г.Г. с коллегами [8, 10] исследовали синтез неионогенных ПАВ на основе кукурузного масла, акцентируя внимание на реологических свойствах конечных композиций. Работы [16 – 21] посвящены применению ДЭАЖК в качестве ингибиторов коррозии и антимикробных добавок, однако вопросы кинетического моделирования и влияния температурного режима на селективность процесса в них освещены фрагментарно.

Таким образом, оптимизация технологии получения ДЭАЖК с целью повышения качества продуктов является актуальной задачей. В этой связи, целью настоящей работы явилась разработка методики синтеза ДЭАЖК из различных растительных масел, изучение кинетики процесса амидирования, поиск аналитических методов контроля содержания свободного ДЭА.

В результате работы впервые проведён сравнительный кинетический анализ синтеза ДЭАЖК из трёх растительных масел (кокосового, пальмоядрового, подсолнечного) в единых экспериментальных условиях; предложены два аналитических метода (потенциометрия и ГХ) для контроля свободного ДЭА с учётом влияния на результат анализа побочно образующихся аминоэфиров; установлен оптимальный температурный режим, минимизирующий образование побочных продуктов без существенного снижения скорости процесса.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали растительные масла квалификации RBD (отбеленное, рафинированное, дезодорированное) производителя «РусАгро»: кокосовое, пальмоядровое и пресловое (подсолнечное), диэтаноламин (ДЭА) марки «ч.» (чистый), содержание основного вещества $\geq 99.0\%$ (ГОСТ 10626-76). Катализатор – гидроксид натрия (NaOH) квалификации «х.ч.» (ГОСТ 4328-77). Азот газообразный особой чистоты (ГОСТ 9293-74).



Определение жирнокислотного состава растительных масел проводили методом газовой хроматографии на комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с капиллярной колонкой HP-5MS (30 м × 0.25 мм). Условия: температура испарителя 270 °С; программа колонки: 150 °С (2 мин) → 10 °С/мин → 270 °С (20 мин); детектор ПИД, 300 °С; газ-носитель – гелий, 1.0 мл/мин. Пробы масел и диэтаноламидов предварительно метилировали метанольным раствором HCl (5%) при 70 °С в течение 2 часов до получения метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). Идентификацию пиков проводили по времени удерживания стандартных образцов индивидуальных метиловых эфиров жирных кислот.

Определение свободного ДЭА в синтезированных образцах диэтаноламидов. Потенциометрическое титрование: навеску 1.5 – 2.0 г растворяли в 30 см³ изопропанола, добавляли 20 см³ воды, индикаторы фенолфталеин и бромкрезоловый зелёный, титровали 0.1 н. HCl с регистрацией потенциала на иономере ЭВ-74. Массовую долю свободного ДЭА (X, %) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{V * k * 0.0105}{m} * 100\%$$

где V – объём титранта, см³; k – поправочный коэффициент; m – масса навески, г.

Пределы относительной погрешности метода потенциометрического титрования составили ±3.5% (при доверительной вероятности 0.95).

Газохроматографический анализ синтезированных диэтаноламидов выполняли на том же хроматографе с использованием внутреннего стандарта (1,4-бутандиол). Анализ проводили на содержание свободного диэтаноламина и глицерина в синтезированном продукте. Пробы растворяли в изопропанол (20 мг/мл), вводили 1 мкл. Калибровку проводили по серии стандартных растворов с концентрацией ДЭА 0.1 – 2.0 мг/см³.

Пределы относительной погрешности ГХ-метода составили ±2.1% (при доверительной вероятности 0.95).

Определение кислотного числа синтезированных диэтаноламидов проводили потенциометрическим титрованием 0.1 н. раствором КОН в смеси изопропанол/вода (3:1) согласно ГОСТ 25794.1-83.

Кажущуюся энергию активации (E_a) рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где k_1 , k_2 – константы скорости при температурах T_1 и T_2 , R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К).

Синтез ДЭАЖК. В трёхгорлую колбу объемом 500 мл, оснащённую механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, вносили 200 г растительного масла и катализатор NaOH (0.1 – 0.5 мас. % от массы масла). Колбу продували азотом, смесь нагревали до температуры 100 – 125 °С, добавляли расчётное количество диэтаноламина с избытком 1 – 3% относительно стехиометрии. Отсчёт времени реакции начинали с момента завершения ввода ДЭА. По окончании реакции смесь охлаждали до 80 °С. Продукт не выделяли в индивидуальном виде, так как товарной формой является жидкий концентрат. Выход целевого продукта составил 88 – 92% в пересчёте на масло.



Результаты и их обсуждение

Реакцию амидирования масел можно представить схемой 1:

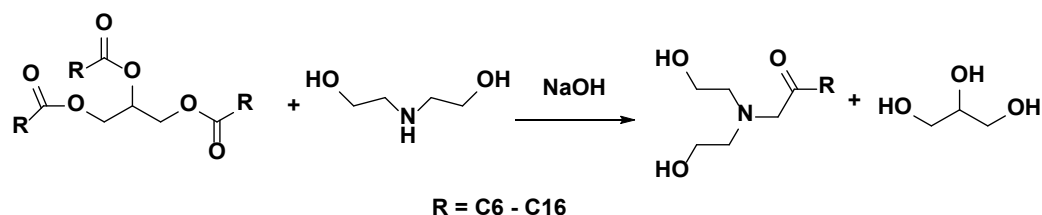


Схема 1

При этом могут протекать побочные реакции: образования аминоэфиров (этерификация) (Схема 2) и термическая деструкция (при $T > 120^\circ\text{C}$) ненасыщенных фрагментов линолевой/олеиновой кислот с образованием окрашенных продуктов полимеризации [12, 18].

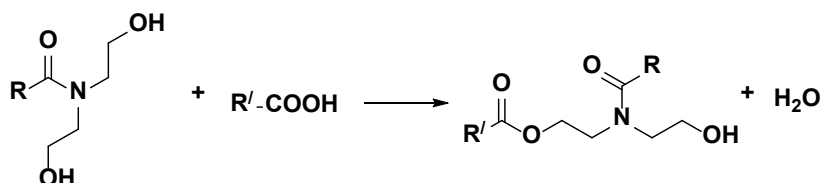


Схема 2

Заместители (R) меняются в зависимости от вида масла. Жирнокислотный анализ исходного сырья проводили методом газожидкостной хроматографии. Анализ показал существенные различия в составе масел (табл. 1).

Таблица 1. Жирнокислотный состав кокосового, пальмоядрового и прессового масла

Компонент	Пальмоядровое масло, %	Кокосовое масло, %	Прессовое масло, %
Капроновая	0.204	0.514	-
Каприловая	4.101	7.820	-
Каприновая	3.808	6.243	0.065
Лауриновая	50.775	47.846	0.830
Миристиновая	15.753	18.006	0.077
Пальмитиновая	8.818	9.498	7.145
Линолевая	0.210	-	88.355*
Олеиновая	14.566	7.575	
Стеариновая	1.766	2.499	3.528

*Суммарное содержание линолевой и стеариновой кислот

Исходя из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- жирнокислотный состав пальмоядрового и кокосового масла близок, основными компонентами являются насыщенные лауриновая и миристиновая кислоты, что может быть предпосылкой для использования этих масел в качестве сырья для производства добавок в моющие средства с высоким пенообразованием;
- жирнокислотный состав прессового масла состоит преимущественно из ненасыщенных кислот C18 (олеиновая и линолевая), что обуславливает применение ДЭАЖК этого масла в качестве эмульгаторов и загустителей.



Результаты анализа синтезированных диэтаноламидов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Качество синтезированных диэтаноламидов

Наименование диэтаноламида	Кислотное число, мг КОН/г	Содержание диэтаноламина, %
Кокосовый диэтаноламид	2.73	5.5
Прессовый диэтаноламид	1.50	4.6
Пальмоядровый диэтаноламид	2.82	5.4

Хроматографический анализ метиловых эфиров жирных кислот, полученных из синтезированных продуктов, показал, что профиль жирных кислот соответствует исходному сырью (таблица 3).

Таблица 3. Жирнокислотный состав диэтаноламидов

Компонент	Пальмоядровое масло, %	Кокосовое масло, %	Прессовое масло, %
Капроновая	0.439	1.066	
Каприловая	4.622	10.389	
Каприновая	3.427	6.756	1.517
Лауриновая	45.715	47.572	
Миристиновая	14.235	16.390	0.263
Пальмитиновая	8.077	8.304	6.035
Капроновая	0.439	1.066	54.563*
Каприловая	4.622	10.389	
Каприновая	3.427	6.756	1.517
Лауриновая	45.715	47.572	
Миристиновая	14.235	16.390	0.263
Пальмитиновая	8.077	8.304	6.035

*Суммарное содержание линолевой и стеариновой кислот

Для изучения кинетики реакции были проведены опытные синтезы кокосового диэтаноламида при температуре 125 °С и 100 °С.

В ходе опыта с параметрами синтеза (температура 125 °С, избыток ДЭА 3%, катализатор 0.3%) изучено изменение концентрации ДЭА в реакционной среде с течением времени. После 3 – 4 часов протекания реакции концентрация свободного ДЭА остаётся практически неизменной для кокосового масла (рис. 1).

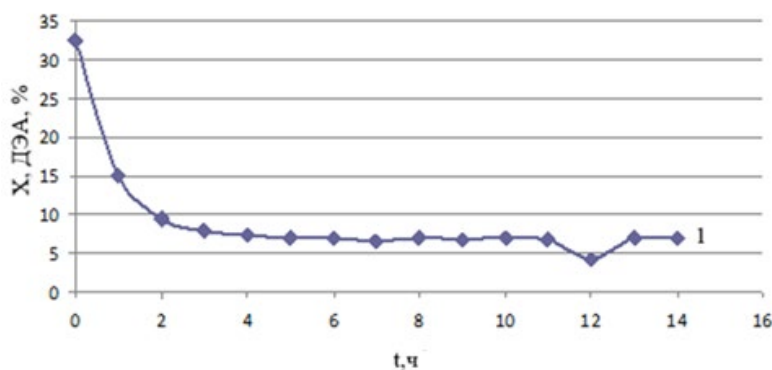


Рис. 1. Изменение концентрации ДЭА в реакционной смеси с течением времени: 1 – концентрация свободного ДЭА остаётся практически неизменной для кокосового масла



Установлено, что реакция амидирования в изученном интервале конверсий (0 – 80%) описывается кинетическим уравнением первого порядка по концентрации триглицеридов. Уравнение имеет вид:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k_{\text{app}}[TG],$$

где $[TG]$ – концентрация триглицеридов.

В таблице 4 представлены рассчитанные значения кажущейся энергии активации и селективности образования диэтаноламидов для исследуемых масел. Как отмечено выше, селективность определяли, как отношение количества ДЭА, прореагировавшего с образованием амидной связи, к общему количеству прореагировавшего ДЭА, рассчитывая долю побочного аминоэфирообразования по разности результатов потенциометрии и ГХ.

Таблица 4. Кинетические параметры и селективность синтеза ДЭАЖК

Масло	Селективность по ДЭАЖК, %		E_a , кДж/моль*
	100 °С	125 °С	
Кокосовое	94.2	89.1	68
Пальмоядровое	93.8	88.5	71
Подсолнечное	96.1	91.3	64

*Рассчитано по уравнению Аррениуса на основе констант скорости при двух температурах

Снижение температуры со 125 °С до 100 °С приводит к уменьшению константы скорости лишь в 1.1 – 1.2 раза, что соответствует рассчитанным значениям E_a в диапазоне 64–71 кДж/моль. При этом селективность образования целевых диэтаноламидов возрастает на 4–6%, что объясняется подавлением конкурирующей реакции этерификации с образованием аминоэфиров.

При анализе кокосового диэтаноламида содержание остаточного ГХ ниже, чем по данным потенциометрического титрования. Причиной этого является образование побочных аминоэфиров, завышающих результаты титрования. При 125 °С доля этих соединений возрастает, что увеличивает расхождение между этими методами, а именно: метод титрования показывает сумму всех оснований, а ГХ-метод в свою очередь – только свободный ДЭА. Из этого следует, что для избирательного определения именно свободного ДЭА наиболее предпочтительным является газохроматографический метод.

В ходе синтеза ДЭАЖК кокосового масла при 100 °С было изучено течение реакции и произведено сопоставление результатов потенциометрического и ГХ-анализов (рис. 2).

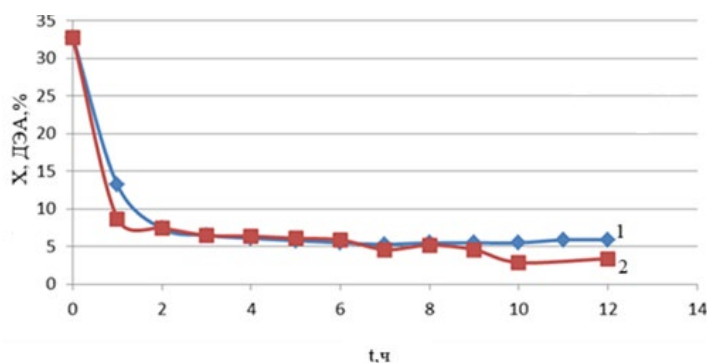


Рис. 2. Изменение концентрации ДЭА в реакционной смеси с течением времени при синтезе кокосового диэтаноламида (100 °С, избыток ДЭА 3 %): 1 – метод потенциометрического титрования; 2 – метод газожидкостной хроматографии.



Из рисунка 2 видно, что при проведении реакции при 100 °С результаты анализа методом потенциометрического титрования и ГХ практически совпадают. При 100 °С расхождение между методами не превышает 0.5%, что подтверждает подавление побочной реакции этерификации.

Кроме того, титрование продукта, полученного при 100 °С, дает более явно выраженный скачок рН и, как следствие, более точное определение конечной точки титрования. Примеры кривых титрования представлены на рисунке 3.

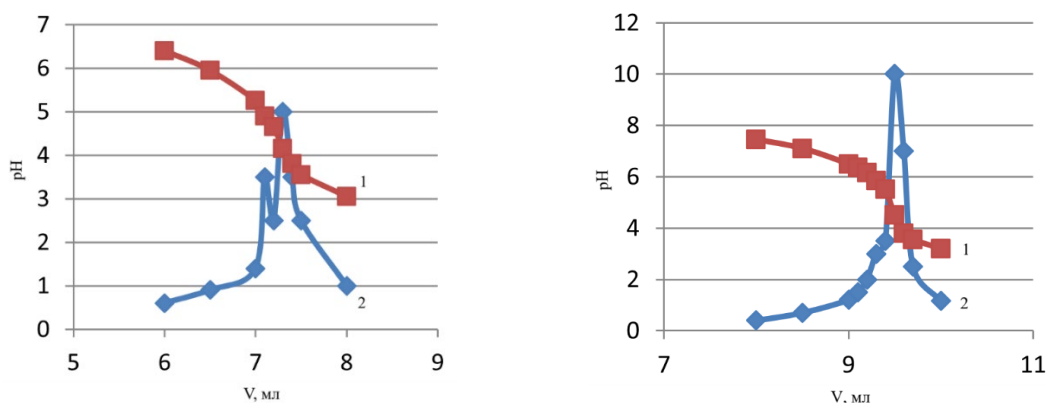


Рис. 3. Типичные примеры кривых титрования проб алканоламида, полученных при 125 °С (слева) и 100 °С (справа): 1 – кривая титрования (зависимость рН от объёма титранта V), 2 – кривая первой производной (зависимость $\Delta \text{pH} / \Delta V$ от объёма титранта V)

Различие в начальных значениях рН обусловлено разным содержанием основных компонентов (свободного амина и аминокэфиров) в пробах, полученных при разных температурах. При 100 °С среда более щелочная из-за отсутствия кислых побочных продуктов реакции этерификации.

На основании полученных данных более предпочтительным выглядит проведение синтеза при температуре 100 °С, при времени процесса 4 ч.

Выводы

1. Оптимизирована методика синтеза диэтаноламидов жирных кислот из кокосового, пальмоядрового и подсолнечного масел с выходом целевых продуктов 88–92% при температуре 100 °С и длительности процесса 3–4 ч.

2. На основе анализа жирнокислотного состава и сопоставления с общеизвестными для алканоламидов зависимостями структура – свойство [10–12] подтверждено, что функциональные свойства полученных ПАВ определяются жирнокислотным составом сырья: лауриновая и миристиновая кислоты (кокосовое, пальмоядровое масла) обеспечивают пенообразование, тогда как олеиновая и линолевая кислоты (подсолнечное масло) придают загущающие и эмульгирующие характеристики.

3. Кинетический анализ показал, что реакция амидирования описывается уравнением первого порядка по концентрации триглицеридов; снижение температуры с 125 °С до 100 °С уменьшает скорость процесса незначительно (в 1.1–1.2 раза), но повышает селективность на 4–6% за счёт подавления образования аминокэфиров.



4. Предложены два метода аналитического контроля: потенциометрическое титрование и газожидкостная хроматография. Для количественного определения именно свободного диэтаноламина метод ГХ является предпочтительным, так как исключает влияние на результат побочных продуктов.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательских работ Ивановского государственного химико-технологического университета (Тема № FZZW-2024-0004).

Конфликт интересов

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

Список источников

1. Куленцан А.Л., Марчук Н.А., Башкинов М.Ю., Пузанов А.М., Ширяев М.Ю. Выбросы загрязняющих веществ в ивановской области. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*, 2025, 69(3), 130-139. DOI: 10.6060/rcj.2025693.15. URL: <https://rcj-isuct.ru/article/view/6731>.
2. Акмалова И.М., Алмазов А.И., Ситдикова Е.В. Диэтаноламид жирных кислот как эффективный антимикробный компонент для моющих средств. Сб. науч. тр. XXI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Перспективы развития фундаментальных наук. Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2024, 2, 17–19. URL: <https://elibrary.ru/rqruaf>.
3. Быков Ф.А., Одинцов А.С., Владимирцева Е.Л., Шибанова А.К. Комбинированный материал с повышенной сорбционной активностью на основе природного волокнистого сырья и частиц бентонита. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*, 2025, 69(4), 77-82. DOI: 10.6060/rcj.2025694.12. URL: <https://rcj-isuct.ru/article/view/6840>.
4. Яковец Н.В., Крутько Н.П., Лукша О.В., Кульбицкая Л.В. Физико-химические свойства эпоксидно-дианового олигомера в присутствии рапсового масла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2026, 69(2), 111–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7291. URL: <https://ctj-isuct.ru/article/view/6628>.
5. Мишуров В.И., Цуланова А.И. Синтез и исследование ингибиторов углекислотной коррозии на основе амидов жирных кислот. *Изв. вузов. Сев.-Кавказ. регион. Техн. Науки*, 2024, 4(224), 123-129. DOI: 10.17213/1560-3644-2024-4-123-129. URL: <https://elibrary.ru/dvcvcug>.
6. Дмитриева Е.Д., Оськин П.В., Ковалева А.А. Определение коллоидных свойств гуминовых кислот. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*, 2025, 69(3), 70-78. DOI: 10.6060/rcj.2025693.7. URL: <https://rcj-isuct.ru/article/view/6726>.
7. Эфендиева К.М., Мамедова Н.А. Применение ингибиторов коррозии на основе жирных кислот подсолнечного масла. *Вестн. Башкир. гос. пед. ун-та им. М. Акмуллы*, 2023, 2(70), 20-27. URL: <https://elibrary.ru/geppza>.
8. Лутфуллина Г.Г., Фатхутдинова А.А., Проскурина В.Е. Композиции на основе неионогенного поверхностно-активного вещества из жирных кислот кукурузного масла и диэтаноламина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2025, 68(6), 83-91. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7154. URL: <https://ctj-isuct.ru/article/view/6146>.
9. Кондратьев А.В., Тарасова В.В. Разработка технологии получения моно- и диглицеридов жирных кислот из масла ши. *Молодой ученый*, 2024, 9(508), 95-99. URL: <https://moluch.ru/archive/508/111590>.
10. Лутфуллина Г.Г., Валеева Э.Э. Синтез поверхностно-активного средства из природного сырья. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2024, 67(6), 45-54. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6984. URL: <https://ctj-isuct.ru/article/view/5402>.



11. Сидельников В.Н., Патрушев Ю.В., Шашков М.В. Современные методы анализа многокомпонентных смесей методом газовой хроматографии. *РОСКАТАЛИЗ: сб. тез. докл. IV Рос. конгр. по катализу. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*, 2021, 21-22. URL: <https://elibrary.ru/rrfnak>.
12. Баянов Р.Р., Муфтыева Н.Т., Фахреева А.В., Сергеева Н.А., Рагулин В.В., Телин А.Г., Докичев В.А. Синтез ингибиторов углекислотной коррозии на основе амидов и эфиров жирных кислот таллового масла. *Башикур. хим. ж.*, 2023, **30(4)**, 34-39. DOI: 10.17122/bcj-2023-4-37-40. URL: <https://elibrary.ru/zsvlzd>.
13. Бычек Д.С., Касьянова Л.З., Исламутдинова А.А., Аминова Э.К., Янтурина Я.Р., Соколов И.А. Получение ингибитора коррозии на основе растительных масел. *Электрон. науч. ж. Нефтегазовое дело*, 2023, **2**, 84-96. DOI: 10.17122/ogbus-2023-2-84-96. URL: <https://www.elibrary.ru/nvalxr>.
14. Карпеева И.Э., Зорина А.В., Шихалиев Х.С. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла. *Вестн. ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация*, 2013, **2**, 39-41. URL: <https://www.elibrary.ru/relgsn>.
15. Протопопов А.В., Голод А.В., Бовина А.Е. Амидирование жирных кислот растительного масла. *Сб. тр. Приоритетные направления развития науки и технологий*, 2019, 10-11. URL: <https://www.elibrary.ru/hcwpx>.
16. Забалов М.В., Левина М.А., Тигер Р.П. Различная реакционная способность циклокарбонатсодержащих цепей триглицеридов растительных масел как причина аномальной кинетики уретанообразования с их участием. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б: Химия полимеров*, 2020, **62(5)**, 348-355. DOI: 10.31857/S2308113920050150. URL: <https://www.elibrary.ru/amttjj>.
17. Короткин М.Д., Филатова С.М., Дениева З.Г., Буданова У.А., Себякин Ю.Л. Синтез производных аминокислот на основе диэтаноламина с симметричными и асимметричными радикалами в гидрофобном домене с потенциальной антимикробной активностью. *Тонкие химические технологии*, 2022, **17(1)**, 50-64. DOI: 10.32362/2410-6593-2022-17-1-50-64. URL: <https://www.elibrary.ru/ewioqq>.
18. Lee C.S., Ooi T.L., Chuah C.H., Ahmad S. Synthesis of Palm Oil-Based Diethanolamides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84**, 945-952. DOI: 10.1007/s11746-007-1123-8. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-007-1123-8>.
19. Gawali, I.T., Usmani, G.A. Novel Non-ionic Gemini Surfactants from Fatty Acid and Diethanolamine: Synthesis, Surface-Active Properties and Anticorrosion Study. *Chemistry Africa*, 2020, **3**, 75-88. DOI: 10.1007/s42250-019-00107-5. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42250-019-00107-5>.
20. Qiu L., Li X., Lei R., Deng Sh. Inhibition Performance of Coconut Diethanolamide on Cold Rolled Steel in Trichloroacetic Acid Solution. *Journal of Chinese Society for Corrosion and protection*, 2023, **43(2)**, 301-311. DOI: 10.11902/1005.4537.2022.077. URL: <https://www.jscsp.org/EN/abstract/abstract32081.shtml>.
21. Зотов В.А., Бессонов В.В., Рисник Д.В. Методические аспекты исследования жирных кислот в биологических образцах. *Прикладная биохимия и микробиология*, 2022, **58(1)**, 90-104. DOI: 10.31857/S0555109922010111. URL: <https://www.elibrary.ru/skkqvr>.

Поступила в редакцию 28.05.2026

Одобрена после рецензирования 18.08.2026

Принята к опубликованию 14.09.2026



Научная статья

УДК 577.112.386.2 + 541.49 547.11

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-70-82

ЦИСТЕИНАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II), МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Г.Б. Бобоназарзода¹, Дж.А. Давлатшоева², М. Рахимова², Ф. Мираминзода¹

Гулрухсор Бобоназар Бобоназарзода к.х.н., ст.н.с., Джахонгул Асановна Давлатшоева к.х.н., доцент, заведующая кафедрой, Мубаширхон Рахимова д.х.н., профессор, профессор, Фарида Мираминзода соискатель

¹ Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 17, eshova81@mail.ru; miraminzoda@mail.ru

² Таджикский национальный университет, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 17, kfk1964@mail.ru; muboshira09@mail.ru

Ключевые слова:

ЭДС, комплекс, медь (II), цистеин, итерация, константы образования, молярные доли, области существования, диаграммы распределения.

Аннотация. Методом окислительного потенциала с применением медного амальгамированного электрода проведено исследование комплексообразования меди в водных растворах L-цистеина в области pH = 1.0-8.0 при температуре 298 К и ионной силе раствора (NaNO₃) I = 1.00 моль/л. Идентифицированы состав и вычислены ступенчатые константы образования комплексов. Установлено, что в данной системе образуются следующие моноядерные соединения Cu (II): [CuCys(H₂O)₃]²⁺; [Cu(Cys)(OH)(H₂O)₂]⁺; [Cu(OH)₂(H₂O)₂]⁰; [Cu(Cys)(L)(H₂O)₂]⁺. С применением окислительной функции и предложенным принципом моделирования равновесий по полученным экспериментальным данным определены состав, устойчивость, области существования и степени накопления цистеинатных координационных соединений меди. Рассчитанные модельные параметры могут быть использованы в качестве справочного материала при направленном синтезе комплексов и осуществлении термодинамических расчетов.

Для цитирования:

Бобоназарзода Г.Б., Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Мираминзода Ф. Цистеинатные координационные соединения меди (II), модели процессов их образования // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 70-82. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>

Введение

Современная научная литература демонстрирует значительный объем публикаций, посвященных координационным соединениям металлов с сероорганическими лигандами. В рамках обширного класса таких соединений цистеин занимает видное место. L-Цистеин, присутствующий в плазме крови, является одним из наиболее значимых металл-связывающих агентов в биологических жидкостях. Дефицит L-цистеина в организме коррелирует с рядом клинических состояний, включая гепатотоксичность, дерматологические нарушения, задержку роста и СПИД [1].



Медь, будучи ключевым микроэлементом, играет значительную роль в поддержании структурной целостности сосудистых стенок, включая оболочки спинного мозга. Кроме того, ионы меди необходимы для биосинтеза меланинов, отвечающих за пигментацию кожи, волос и радужной оболочки глаз, а также для образования гемоглобина. Многочисленные исследования продемонстрировали, что комплексы меди обладают способностью восстанавливать поврежденные ткани. В связи с этим, медьсодержащие соединения рассматриваются как перспективные лекарственные средства [2].

Потенциометрическим методом [3], исследовано комплексообразование ионов Ag^+ с анионами *L*-цистеина (Cys^{2-}) при 25 °С на фоне 0.1 моль/л KNO_3 . Обнаружено образование растворимых комплексов состава AgCys^- ($\lg\beta = 11.14 \pm 0.10$), AgHCys ($\lg\beta = 20.77 \pm 0.06$), Ag_2Cys ($\lg\beta = 20.32 \pm 0.17$), Ag_2HCys^+ ($\lg\beta = 27.28 \pm 0.12$).

При помощи методов рН-метрии [4], проведены определения растворимости и потенциометрия с золотым электродом, изучены равновесия с участием цистеинатных комплексов золота (I) в водном растворе при 25 °С и $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl). Последовательные константы протонирования $\lg K_i\text{H}$ цистеината $\text{H}_{i-1}\text{Cys}^{i-3} + \text{H}^+ = \text{H}_i\text{Cys}^{i-2}$ равны: 10.10 ($i = 1$), 8.12 ($i = 2$), 1.90 ($i = 3$). Изучено протонирование цистеинатных комплексов: $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-} + \text{H}^+ = \text{Au}(\text{HCys})(\text{Cys})^{2-}$, $\lg K_{1\text{HAu}} = 9.62$ и $\text{Au}(\text{HCys})(\text{Cys})^{2-} + \text{H}^+ = \text{Au}(\text{Cys})_2^-$, $\lg K_{2\text{HAu}} = 9.01$. Определена константа гетерогенного равновесия $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{тв}} + \text{HCys}^- = \text{Au}(\text{HCys})_2^-$ $K_s = 3.3$. Стандартный потенциал комплекса $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ составляет $E^0_{1/0} = -0.172 \pm 0.011 \text{ В}$. Комплекс $\text{Au}(\text{Cys})_2^-$ оказался близок по устойчивости к комплексу $\text{Au}(\text{HS})_2^-$.

Цель настоящей работы – определение состава, устойчивости, области существования, степени накопления цистеинатных координационных соединений меди, представляющих практический интерес, с применением окислительной функции и предложенного принципа моделирования равновесий по экспериментальным данным метода оксрeдметрии.

Экспериментальная часть

Оксрeдметрическое исследование выполнено с применением медного электрода согласно [5, 6].

Медный электрод изготовлен из металлической меди «О.С.Ч.» в виде стержня, запрессованного в тефлоновую трубку. Очистка ртути и амальгмирование электрода выполнены согласно рекомендациям [7].

Для амальгмирования, поверхность медного электрода шлифовалась тонкой наждачной бумагой, промывалась дистиллированной водой. Подготовленная таким образом поверхность медного электрода амальгмирровалась погружением его на некоторое время в чистую ртуть, находящуюся в сосуде. Оставшиеся на медной пластинке капли ртути растирали фильтровальной бумагой до тех пор, пока амальгама меди не покрывала равномерно всю поверхность. Ртуть, применяемая для амальгмирования, периодически очищалась методом фильтрации и декантации 0.5 %-ной азотной кислотой и водой.



Концентрация ионов Cu^{2+} определялась йодометрическим методом [8-10]. Для приготовления растворов использовали бидистиллят, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х.ч), цистеин производства фирмы "Reanal" (Венгрия), NaNO_3 марки «ЧДА», HNO_3 приготовлена из фиксанала. Концентрация NaOH определялась методом [11] прямого титрования 0.1 М раствором соляной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина.

Стандартизация исходных и рабочих растворов осуществлялась согласно методикам, описанным в работе [12]. ЭДС гальванических элементов измеряли с помощью иономера ЭВ-74 (точность $\pm 1-3$ мВ). Значения потенциала хлорсеребряного электрода и величина $\nu = 2.303RT/F$ при необходимых температурах были взяты из [13].

Для создания инертной атмосферы и перемешивания растворов применялся газообразный азот, очищенный от O_2 и CO_2 .

Калибровка медного электрода с целью проверки его подчинения уравнению Нернста заключается в измерении ЭДС первого гальванического элемента в серии растворов, содержащих нитрат меди (II) различной концентрации. Измерение окислительного потенциала гальванических элементов с переносом проведено сочетанием трех электродов: медного и хлорсеребряного для определения окислительного потенциала цепи, стеклянного и хлорсеребряного для определения рН. Второй гальванический элемент необходим для определения рН раствора в электролитической ячейке в процессе титрования.

Первый рабочий раствор добавляли в ячейку ($V = 50$ мл), через которую пропускали инертный газ для перемешивания раствора Cu (II). Затем постепенно приливали рассчитанное количество 0.1 н HNO_3 и 0.9 н NaNO_3 для создания необходимой ионной силы и достижения нужного значения рН. Повторяя то же самое со вторым рабочим раствором, прибавляли малыми порциями необходимое количество второго раствора в первый, измеряли ЭДС гальванических элементов (I) и (II). За равновесное значение окислительного потенциала принималась та величина, которая не изменялась в течение 2-3 минут. Варьирование концентраций меди (II) и цистеина проводилось в пределах $\text{pH} = 1.5-1.9$, т.е. в пределах устойчивой окислительно-восстановительной системы, где не наблюдается образование нерастворимых продуктов.

Осуществлены оценка электродной функции медного электрода, которая заключалась в проверке его подчинения уравнению Нернста. Ионы меди (II) подвергаются гидролизу при $\text{pH} \leq 6.5$, поэтому измерение ЭДС системы до этих значений рН проводилось при строгом фиксировании их величин и ионной силы с помощью двух рабочих растворов с одинаковыми значениями рН и ионной силы при различных значениях концентрации меди (II). Измерение ЭДС гальванического элемента, составленного из медного и хлорсеребряного электродов, осуществлялось с помощью уравнения:

$$\varphi_{\text{Cu(II)/Cu(0)}} = E - \varphi_{\text{Ag/AgCl,Cl}^-}, \quad (1)$$

где E – ЭДС гальванического элемента; $\varphi_{\text{Cu(II)/Cu(0)}}$ – потенциал медного электрода, $\varphi_{\text{Ag/AgCl,Cl}^-}$ – потенциал хлорсеребряного электрода.



Обсуждение результатов

Для определения состава комплексов меди (II), образующихся в водных растворах цистеина, с привлечением соответствующих уравнений [7] были проанализированы полученные экспериментально частные зависимости ЭДС системы, измеренного на медном амальгамированном электроде (рис. 1-3).

Ядерность (q) координационных соединений установлена на основании рассмотрения кривых зависимости ЭДС от показателя концентрации ионов Cu^{2+} ($pC_{\text{Cu}^{2+}} = -\lg C_{\text{Cu}^{2+}}$) (рис. 1).

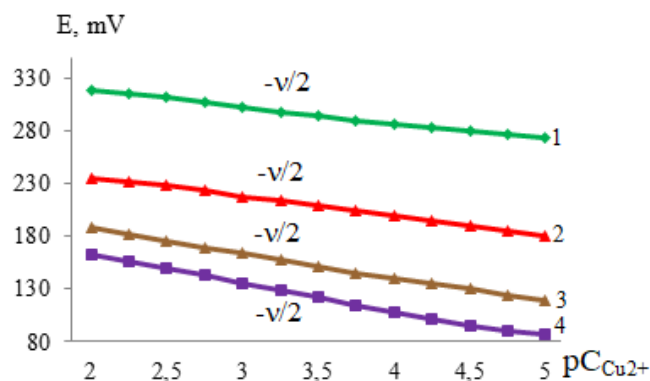


Рис. 1. Зависимость ЭДС (E , мВ) от $pC_{\text{Cu}^{2+}}$ для системы $\text{Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$; $C_{\text{Cys}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1 – 2.0; 2 – 3.5; 3 – 6.5; 4 – 7.6.

Как видно из рисунка 1, на кривых зависимости $E - pC_{\text{Cu}^{2+}}$ могут быть выделены линейные участки с угловыми коэффициентами, равными $-v/2$. Согласно теории оксидометрии [5, 6], это свидетельствует об образовании в растворе во всем изученном интервале pH однокислотных комплексов меди (II).

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{\text{Cu}^{2+}}} \right)_{pC_{\text{Cys}}, pH} = -\frac{v}{2q}. \quad (2)$$

Анализ кривых частной зависимости окислительного потенциала системы от показателя концентрации аминокислоты ($pC_{\text{Cys}} = -\lg C_{\text{Cys}}$), представленных на рис. 2, позволил установить число лигандов, входящих в состав комплексов меди (II).

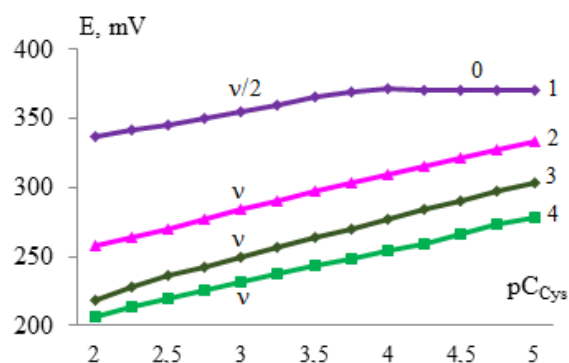


Рис. 2. Зависимость ЭДС (E , мВ) от pC_{Cys} для системы $\text{Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H}_2\text{O}$. Кривые относятся к pH: 1 – 2.5; 2 – 3.5; 3 – 6.0; 4 – 7.5.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{\text{Cys}}} \right)_{pC_{\text{Cu}^{2+}}, pH} = \frac{vl}{2q}. \quad (3)$$



При рН 2.5 на кривых зависимости $E - pC_{Cys}$ происходит формирование линейных участков с тангенсом угла наклона $v/2$, что, согласно [7], указывает на вхождение в координационную сферу иона Cu^{2+} одного лиганда. При рН 6.5 и 9.5 наклон линейных участков рассматриваемой зависимости $E - pC_{Cys}$ равен v . Согласно уравнению (3) и установленной ядерности, образующиеся в этих условиях координационные соединения меди (II) включают два лиганда ($l = 2$). Для нахождения областей доминирования образующихся координационных соединений Cu (II), определения общего числа и вида лигандов в них, был проведен графический анализ экспериментальных зависимостей E -рН (рис. 3).

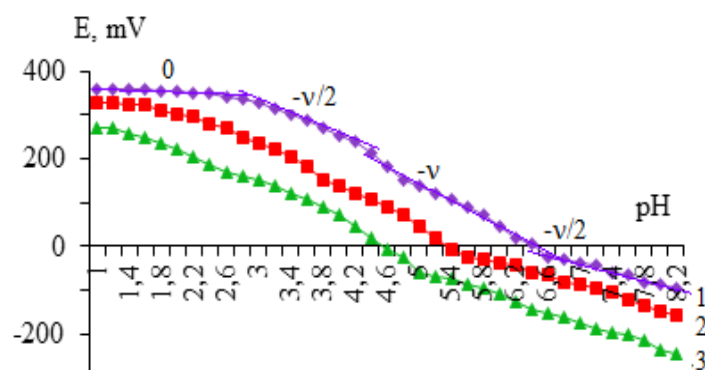


Рис. 3. Зависимость ЭДС (E , mV) системы $Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H_2O$ от рН при температуре 298 К и ионной силе раствора ($NaNO_3$) $I = 1.0$; Кривые относятся: 1 – $C_{Cu^{2+}} = 0.001$; 2 – $C_{Cu^{2+}} = 0.02$; 3 – $C_{Cu^{2+}} = 0.05$; $C_{Cys} = 0.01$ моль/л.

Нулевой наклон линейных участков рассматриваемой зависимости, наблюдающийся при низких значениях рН, отражает отсутствие процессов гидролиза или комплексообразования Cu (II) в области кислых растворов. Таким образом, ионы меди (II) при $pH \leq 2.0$ существуют в изученных условиях в виде аквакомплексов.

Последующее уменьшение ЭДС при дальнейшем возрастании рН, и формирование на кривых зависимости E -рН линейных участков с угловыми коэффициентами 0, $-v/2$, $-v$, и $-v/2$ (табл. 1), связано со ступенчатым образованием соединений, в которых на один ион комплексообразователя приходится один или два лиганда соответственно.

Таблица 1. Угловой коэффициент по шкале рН системы $Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H_2O$ при температуре 298 К, $I = 1.0$; $C_{Cu^{2+}} = 0.001$ и $C_{Cys} = 0.01$ моль/л.

№ п/п	По шкале рН	Угловой коэффициент, mV	Угловой коэффициент, v
1	1.0-2.4	0	0
2	2.2-4.2	29.5	$-v/2$
3	4.2-6.6	59	$-v$
4	6.6-8.0	29.5	$-v/2$

Согласно теории метода [7], из уравнения для частной производной:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH} \right)_{pC_{Cu^{2+}}, pC_{Cys}} = -\frac{v}{2} \left(\frac{sl + k}{q} \right), \quad (4)$$

где: l – и k – число лигандов и OH^- групп, координируемых окисленной формой металла с ядерностью равной q .



Из результатов по установлению ядерности и числа лигандов следует, что при pH 1.0-8.2 образуются соединения типа $\text{Cu}^{2+} : \text{Cys}^{\pm} = 1:1$ и $1:2$. Увеличение $\text{pH} \geq 8.2$ может привести к появлению смешанного гидроксильного соединения с одной или двумя OH^- группами в координационной сфере ионов Cu^{2+} ($k = 1$; $k = 2$).

Аналогичный ход кривых зависимости E-pH свидетельствует о том, что увеличение концентрации ионов Cu^{2+} от 0.001 до 0.05 моль/л при $C_{\text{Cys}} = 0.01$ моль/л не приводит к изменению форм координационных соединений Cu (II), образующихся в системе во всем изученном интервале pH.

Были получены зависимости ЭДС (E, mV) системы от pH (рис. 4).

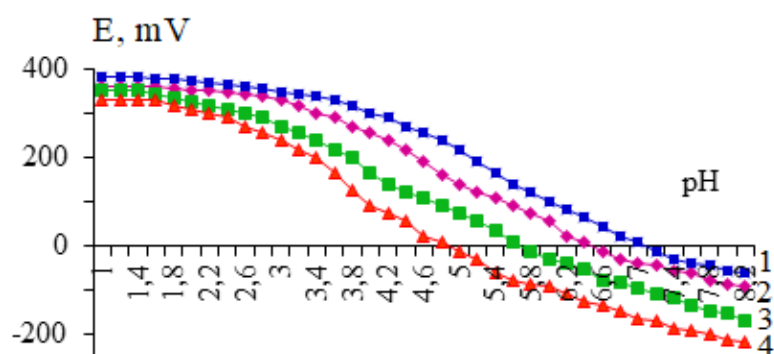


Рис. 4. Зависимость ЭДС (E, мВ) системы Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O от pH при температурах 288.15-318.15 К и ионной силе раствора (NaNO_3) $I = 1.0$; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$; $C_{\text{Cys}} = 0.01$ моль/л. Кривые относятся: 1 – 288.15; 2 – 298.15; 3 – 308.15; 4 – 318.15 К.

При увеличении температуры от 288.15 до 318.15 К протяженность линейного участка с тангенсом угла наклона равным нулю уменьшается и сдвигается в сторону кислой области раствора.

Анализ всех экспериментальных зависимостей рассмотрим в системе Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 298 К и ионной силе раствора (NaNO_3) $I = 1.0$.

Совместное рассмотрение результатов проведенного графического анализа частных производных окислительного потенциала (рис. 1-4), а также учет констант протолитической диссоциации цистеина ($\text{pK}_1 = 1.71$; $\text{pK}_2 = 8.27$; $\text{pK}_3 = 10.78$) позволили предложить формулы для описания состава комплексных соединений меди (II), образующихся в исследуемой системе в выбранных условиях (табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 298 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$; $C_{\text{Cys}} = 0.01$ моль/л.

№ п/п	Зависимость ЭДС от концентрационных параметров			Состав комплексов
	pH	pC_{ox}	pC_{L}	
1	0	–	–	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
2	$-v/2$	$-v/2$	$v/2$	$[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$
3	$-v$	$-v/2$	v	$[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
4	$-v/2$	$-v/2$	–	$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$
5	$-v$	$-v/2$	v	$[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

Примечание: Cu (II) – число атомов окисленной формы меди в комплексе; H^+ – число протонированных групп в комплексе; L – число лигандов; OH^- – число координированных гидроксильных групп.



Наблюдается некоторая нечеткость хода кривых зависимости $E-pC_{Cys}$ при малых концентрациях аминокислоты, появление пятен желтого на амальгаме электрода $Cu(Hg)/Cu^{2+}$ и неустойчивость потенциала в процессе снятия зависимости $E-pH$ при $pH > 9.0$, $C_{Cu^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-1}$ и $C_{Cys} = 0.01$ моль/л.

Причиной наблюдаемых эффектов при проведении оксидометрических измерений, по-видимому, является изменение содержания меди (II) в растворах цистеина вследствие реализации в них при контакте с медным амальгамированным электродам реакции диспропорционирования $Cu(I)$.

Полный анализ данных стехиометрической матрицы и установленных составов соединений показал формирование в изученной системе координационных соединений комплексов $Cu(II)$.

Далее, по данным стехиометрической матрицы, составлялась химическая модель равновесий системы с численными значениями ядерности комплексных соединений металла, числом протонов в них, количеством координированных лигандов, гидроксильных групп – q, s, l и k , соответственно (табл. 3). Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и расчета ионных равновесий.

Таблица 3. Химическая модель равновесий системы $Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H_2O$ при температуре 298 K, $I = 1.0$; $C_{Cu^{2+}} = 0.001$; $C_{Cys} = 0.01$ моль/л.

№ п/п	Cu^{2+}	H^+	L^-	OH^-	Состав комплексов	β_{qslk}	Фрагменты уравнений окислительного потенциала системы
	q	s	l	k			
1	1	1	1	0	$[Cu(Cys)(H_2O)_3]^{2+}$	β_{1110}	$vlg(h^3 + \beta_{1110} K_1 C_{a1} h^2)$
2	1	1	1	1	$[Cu(Cys)(OH)(H_2O)_2]^+$	β_{1111}	$vlg(h^3 + \beta_{1111} K_1 C_{a1} h^2)$
3	1	0	0	2	$[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$	β_{1002}	$vlg(h^3 + \beta_{1002} K_1^2 C_{a1}^2 h)$
4	1	1	2	0	$[Cu(Cys)(L)(H_2O)_2]^+$	β_{1120}	$vlg(h^3 + \beta_{1120} K_1 C_{a1} h)$

Примечание: Указанные количества окисленной формы меди, протонов, лигандов и гидроксильных групп q, s, l, k соответственно, являются основными базисными частицами и приводятся в индексе обозначения констант образования комплексов β_{qslk} . q – число атомов окисленной формы меди в комплексе; s – число протонированных групп в комплексе; l – число лигандов; k – число координированных гидроксильных групп.

Для вычисления значения констант устойчивости координационных соединений в исследуемой системе, а также определения интервалов pH их существования и подтверждения составов частиц использовался метод минимизации отклонений экспериментальных значений ЭДС от рассчитываемых. При этом β_{qslk} служили параметрами.

Для расчета ионных равновесий в окислительно-восстановительных системах [14] было введено понятие окислительной функции.

Экспериментальная окислительная функция f_{Θ} выражается следующим уравнением:

$$f_{\Theta} = \frac{1}{C_{Cu^{2+}}} 10^{\frac{2(E-E^0)}{v}}, \quad (5)$$

где, E – экспериментально измеряемое значение ЭДС, E^0 – кажущееся значение нормального или стандартного ЭДС; $C_{Cu^{2+}}$ – общая концентрация окисленной формы; $v = 2.303RT/F$.



Общие уравнения окислительного потенциала можно применять для расчёта ионных равновесий в реакциях образования координационных соединений, включая образование гидроксокомплексов в растворах окислительно-восстановительных систем.

Окислительная функция f_{Θ} представляет собой сумму концентрации всех комплексных соединений, которые образуются в системе Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O. Затем, рассчитывали теоретическое значение окислительной функции f_T с учетом всех возможных составов координационных соединений.

На основании данных, приведенных в табл. 3, из уравнения (5) находим выражения для окислительной функции изученной системы. Поочередно подставляя значения q , p , s , l , k раскрываем суммы, что приводит к следующему выражению:

$$f_T = 1000 \cdot h^3 / (h^3 + \beta_{1110} K_1 C_a h^2 + \beta_{1111} K_1 C_a h^2 + \beta_{1002} K_1^2 C_a^2 h + \beta_{1120} K_1 C_a h) \quad (6)$$

где h – концентрация ионов водорода; K_a – константа диссоциации цистеина; C_a – общая концентрация цистеина; β – константа образования комплексов.

Уравнение (6) является выражением окислительной функции для системы Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O, которая применяется для расчета констант и областей доминирования комплекса меди (II). Можно сказать, что это уравнение является математической моделью изучаемой системы.

Когда значения экспериментальной окислительной функции f_{Θ} вычислены, приступали к уточнению констант комплекса методом итерации с использованием уравнения (6) до совпадения значений теоретической и экспериментальной окислительных функций (табл. 4) в пределах погрешности опытов.

Таблица 4. Значения ЭДС, экспериментальной f_{Θ} , теоретической f_T окислительной функций, их логарифмов в зависимости от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 298 К, $I = 1.0$; $C_{Cu^{2+}} = 0.001$; $C_{Cys} = 0.01$ моль/л. Значение кажущейся стандартной ЭДС (E^0) 360 мВ

pH	E, мВ	f_{Θ}	f_T	lgf _Θ	lgf _T	pH	E, мВ	f_{Θ}	f_T	lgf _Θ	lgf _T
1.0	360	1000	9.72E+02	3.0	3.0	4.6	215	1.22 E-02	5.81E-02	-1.9	-1.2
1.2	360	1000	9.56E+02	3.0	3.0	4.8	205	5.57E-03	2.18E-02	-2.3	-1.7
1.4	358	8.55E+02	9.30E+02	2.9	3.0	5.0	196	2.76 E-03	7.92E-03	-2.6	-2.1
1.6	358	8.55E+02	8.90E+02	2.9	2.9	5.2	178	6.77 E-04	2.77E-03	-3.2	-2.6
1.8	354	6.26E+02	8.26E+02	2.8	2.9	5.4	162	1.94 E-04	9.23E-04	-3.7	-3.0
2.0	352	5.35E+02	7.30E+02	2.7	2.9	5.6	148	6.51E-05	2.92E-04	-4.2	-3.5
2.2	350	4.58E+02	5.97E+02	2.7	2.8	5.8	134	2.18E-05	8.78E-05	-4.7	-4.1
2.4	348	3.92E+02	4.36E+02	2.6	2.6	6.0	120	7.32E-06	2.52E-05	-5.1	-4.6
2.6	340	2.10E+02	2.77E+02	2.3	2.4	6.2	100	1.54E-06	6.94E-06	-5.8	-5.2
2.8	336	1.53E+02	1.53E+02	2.2	2.2	6.4	80	3.22E-07	1.86E-06	-6.5	-5.7
3.0	328	8.23 E+01	7.49E+01	1.9	1.9	6.6	69	1.37E-07	4.87E-07	-6.9	-6.3
3.2	314	2.76 E+01	3.38E+01	1.4	1.5	6.8	48	2.65E-08	1.26E-07	-7.6	-6.9
3.4	300	9.38 E+00	1.45E+01	1.0	1.2	7.0	32	7.61E-09	3.22E-08	-8.1	-7.5
3.6	288	3.68E+00	6.03E+00	0.6	0.8	7.2	14	1.87E-09	8.17E-09	-8.7	-8.1
3.8	270	8.92E+00	2.45E+00	-0.1	0.4	7.4	-2	5.36E-10	2.07E-09	-9.3	-8.7
4.0	254	2.60E-01	9.83E-01	-0.6	0	7.6	-14	2.10E-10	5.22E-10	-9.7	-9.3
4.2	242	1.00 E-01	3.89E-01	-1.0	-0.4	7.8	-38	3.22E-11	1.31E-10	-10.5	-9.9
4.4	229	3.62 E-02	1.52E-01	-1.4	-0.8	8.0	-58	6.77E-12	3.31E-11	-11.2	-10.5



Как следует из (табл. 4) значения теоретических и экспериментальных окислительных функций находятся в хорошем согласии. Такая точность в приближениях необходима для того, чтобы при нахождении средних значений константы расхождения комплекса оказались минимальными.

Значения окислительной функций $f_{\text{Э}}$ и f_{T} имеют число с десятичным основанием, поэтому эти зависимости представлены в логарифмическом виде (рис. 5) кривых 1 и 2, совпадение которых свидетельствует о достоверности результатов, т.е. они идентичны.

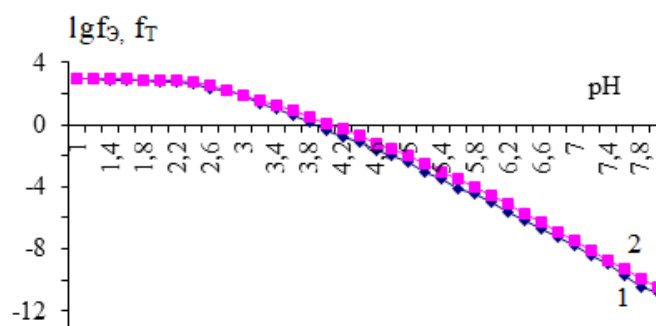


Рис. 5. Зависимости логарифмических значений экспериментальной $f_{\text{Э}}$ (1) и теоретической f_{T} (2) окислительной функций от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 298 K, I = 1.0; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$; $C_{\text{Cys}} = 0.01$ моль/л.

Суммирование уравнений отдельных линейных участков даёт общее выражения теоретической окислительной функции изученной системы (7):

$$f_{\text{T}}^0 = 10^4 / \left\{ \sum_{q=1}^q \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k q \beta_{qslk}^q G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_s L^{n-}]^{\frac{l}{q} h} \frac{-k}{q} \right\}. \quad (7)$$

Для расчета f_{T} использовались численные значения констант устойчивости, определенные при совместном решении уравнений линейных участков в точке пересечения зависимостей E-pH, E-pCL. При максимальном приближении кривых зависимости $f_{\text{Э}}$ и f_{T} от pH, находятся значения констант образования, которые представлены в таблице модельных параметров (табл. 5). Все расчеты проводились на компьютере по программе Excel [15-18].

Таблица 5. Модельные параметры координационных соединений системы Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 298 K, I = 1.0; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$; $C_{\text{Cys}} = 0.01$ моль/л.

№ п/п	Область сущест. комплек. по шкале pH	Состав комплексов	Логарифм константы образ. комп. ($\lg \beta_{qslk}$)	Макс. степ. накоп., α, %	pH
1	1.0-4.4	[Cu(Cys)(H ₂ O) ₃] ²⁺	7.52±0.01	31.5	2.4
2	1.8-7.2	[Cu(Cys)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁺	4.72±0.09	81.30	4.0
3	2.2-6.4	[Cu(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	-1.98±0.03	11.80	4.0
4	3.6-8.0	[Cu(Cys)(L)(H ₂ O) ₂] ⁺	12.90±0.09	99.8	8.0

Следует отметить, что выполненная нами работа является частью исследований, посвященных изучению комплексообразования меди (II) при различных температурах и ионных силах. Последующие исследования будут посвящены изучению комплексообразованию меди (II) при температурах 288; 308; 318 K и ионных силах 0.1; 0.25; 0.50; 0.75 и 1.00 моль/л.



Уравнения реакций образования указанных выше комплексных соединений представлены в таблице 6.

Таблица 6. Уравнения реакций образования комплексных соединений в системе Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 298 К, I = 1.0; C_{Cu²⁺} = 0.001; C_{Cys} = 0.01 моль/л.

№ п/п	Уравнения реакций образования комплексов
1	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{Cys}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
2	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{Cys}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+} + \text{H}_3\text{O}^{+}$
3	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 + \text{H}_3\text{O}^{+} + \text{H}^{+}$
4	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 2\text{Cys}^{\pm} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{Cys})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Мольные доли комплексных частиц в растворах с участием ионов окисленной формы металла α_{qslk}^0 вычисляются с помощью уравнения:

$$\alpha_{qslk}^0 = [M_q H_s L_l (\text{OH})_k]^{q+} / \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q \beta_{qslk}^q G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_s L^{n-}]^{\frac{l}{q}} h^{\frac{-k}{q}}. \quad (8)$$

Таким образом, значения молярных долей ионов, находящихся в равновесии в исследованной системе, представлены на (рис. 6) в виде диаграммы распределения.

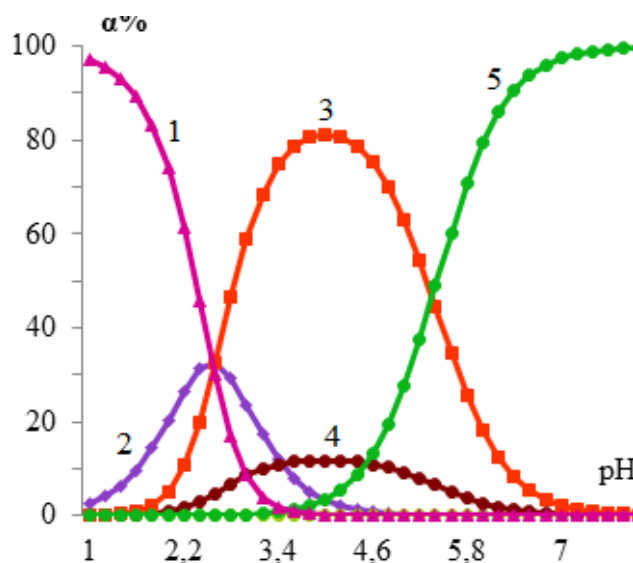


Рис. 6. Зависимость степени накопления комплексов Cu (II) от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 298 К, I = 1.0; C_{Cu²⁺} = 0.001; C_{Cys} = 0.01 моль/л. Кривые относятся: 1 – $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 2 – $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; 3 – $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$; 4 – $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; 5 – $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$.

Как следует из (рис. 6) все предполагаемые формы в изученной системе существуют в довольно большом интервале pH, а степень их накопления или образования больше чем 10%. Это указывает на то, что все установленные формы образуются в количестве значительно превышающим пределы погрешностей измерения, которая равна $\pm 1-3$ мВ или 3-5%. Можно сказать, что вычисление и составление диаграмм распределения является завершающим этапом уточнения состава образующихся координационных соединений и вычисления констант их образования.

Аналогичным образом можно получить выражения для расчета мольных долей свободных частиц и координационных соединений:



$$\alpha_{\text{Cu(II)}} = h^3/(h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (9)$$

$$\alpha_{[\text{Cu(Cys)(H}_2\text{O)}_3]^{2+}} = \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2/(h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (10)$$

$$\alpha_{[\text{Cu(Cys)(OH)(H}_2\text{O)}_2]^+} = \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2/(h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (11)$$

$$\alpha_{[\text{Cu(OH)}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]^0} = \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h/(h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (12)$$

$$\alpha_{[\text{Cu(Cys)(L)(H}_2\text{O)}_2]^+} = \beta_{1120}K_1C_{a1}h/(h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (13)$$

Уравнения (9-13) позволили вычислить молярные доли свободных и связанных в комплексе ионов меди.

Вычисления заканчиваются определением конечного варианта мольных долей (степеней накопления) комплексных форм и построением кривой их распределения (рис. 6).

Из приведенных диаграмм распределения видно, что в исследованной нами системе последовательно реализуются до 4 ионных равновесий, отличающихся составом, устойчивостью и областями доминирования комплексов по шкале рН. Это данные, полученные из конечных результатов уточненных констант образования координационных соединений, после последовательного приближения теоретической и экспериментальной окислительной функций.

Из полученных расчетных данных и диаграммы распределения видно, что в сильноокислой области рН образуется комплекс состава $[\text{Cu(Cys)(H}_2\text{O)}_3]^{2+}$ с константой образования 7.52 ± 0.01 , который не содержит гидроксильной группы. Затем, формируется смешаннолигандный гидроксокомплекс состава $[\text{Cu(Cys)(OH)(H}_2\text{O)}_2]^+$ с максимальной степенью накопления 81.30%. Процесс гидролиза перебивает комплексообразование с HL, поэтому доля гидроксокомплекса степень накопления получается больше, чем с чистым ионом цистеина, хотя константа образования моноядерного комплекса больше, чем гидроксокомплекса.

Таким образом, методом окислительного потенциала с применением окислительной функции и предложенным принципом моделирования равновесий систем определены состав, устойчивость, области существования, степени накопления цистеинатных координационных соединений меди: $[\text{Cu(Cys)(H}_2\text{O)}_3]^{2+}$; $[\text{Cu(Cys)(OH)(H}_2\text{O)}_2]^+$; $\text{Cu(OH)}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]^0$; $[\text{Cu(Cys)(L)(H}_2\text{O)}_2]^+$.

Установлена возможность применения принципа моделирования в окислительно-восстановительных системах с аминокислотами, что значительно ускоряет расчеты и повышает их точность. Рассчитанные модельные параметры комплексов позволяют разграничить области существования и выделения из раствора стабильных комплексов, характеризующихся высокой степенью накопления. Модельные параметры могут служить справочным материалом для направленного синтеза соединений и осуществления термодинамических расчетов.



Выводы

1. Потенциометрическим методом изучены процессы образования координационных соединений Cu (II) в системе Cu(Hg)-Cu(II)-Cys-H₂O при температуре 298 К и ионной силе раствора (NaNO₃) I = 1.0 моль/л.

2. Получены экспериментальные кривые зависимостей ЭДС от показателей концентраций ионов водорода, меди (II) и цистеина. Показано формирование в системе комплексов состава: [Cu(Cys)(H₂O)₃]²⁺; [Cu(Cys)(OH)(H₂O)₂]⁺; [Cu(OH)₂(H₂O)₂]⁰; [Cu(Cys)(L)(H₂O)₂]⁺.

3. Составлены химические модели ионных равновесий изученной системы и возможные уравнения реакций образования указанных комплексных соединений.

Финансирование

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

Соблюдение этических норм

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Wang W.H., Rusin O., Xu X., Kim K.K., Escobedo J.O., Fakayode S.O., Fletcher K.A., Lowry M., Schowalter C.M., Lawrence C.M., Fronczek F.R., Warner I.M., Strongin R.M. Detection of homocysteine and cysteine. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(45), 15949–15958. DOI: 10.1021/ja054962n.
2. Дюга Г., Пенни К. Биоорганическая химия. Химические подходы к механизму действия ферментов. М.: Мир, 1983, 512 с.
3. Алексеев В.Г., Семенов А.Н., Пахомов П.М. Комплексообразование ионов Ag⁺ с L-цистеином. *Журн. неорган. химии*, 2012, 57(7), 1115–1118. DOI: 10.1134/S0036023612070029.
4. Миронов И.В., Харламова В.Ю. Цистеинатные комплексы золота (I) в водных растворах. *Журн. неорган. химии*, 2017, 62(7), 1008–1015. DOI: 10.1134/S0036023617070154.
5. Бобоназарзода Г.Б. Изучение процессов комплексообразования в системе Cu(Hg)–Cu(II)–L-Val–H₂O методом потенциометрии. *Экол. химия*, 2024, 33(6), 328–335. DOI: 10.1134/S0040579525602420.
6. Эшова Г.Б., Давлатшоева Д.А., Мираминзода Ф., Рахимова М. Исследование процесса комплексообразования иона Cu²⁺ с L-аминопропионовой кислотой в водном растворе. *ЖФХ*, 2024, 98(4), 42–48. DOI: 10.1134/S0036024424040071.
7. Квятковская Л.В., Мансуров М.М., Якубов Х.М. Оксрeдметpическое изучение комплексообразования меди (II) в водных растворах одноосновных кислот. Душанбе: ТГУ, 1987, 32 с.
8. Заворотный В.Л., Калачева Н.А. Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007, 34 с.
9. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов И.И., Чистяков А.А., Лобачева О.Л., Литвинова Т.Е. Количественный анализ. Методические указания к лабораторным работам. СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный институт, 2010, 54 с.
10. Тензина Е.К., Храпская Т.А., Китаева В.Г. Определение меди (II) в медицинском препарате «Меди сульфат» методами йодометрического титрования и комплексонометрии. Тезисы докладов XXII



- Российской молодежной научной конференции. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2012, 158–159.
11. Правилова С.Д., Чаплинский Е.Ф., Иванова Т.А. Определение концентрации щелочи в лабораторном практикуме по химии. *Современные наукоемкие технологии*, 2013, 9, 62–63.
 12. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982, 320 с.
 13. Леванов А.В., Исайкина О.Я., Лунин В.В. Определение потенциала хлорсеребряного электрода при различных температурах. *ЖФХ*, 2019, 93(4), 607–610. DOI: 10.1134/S0036024419040186.
 14. **Юсупов З.Н.** Способ определения состава и констант образования координационных соединений. Патент РТ № TJ 295. Заявка № 37000501, 2001.
 15. Долженков В.А., Колесников Ю.В. Microsoft Excel 2002. Наиболее полное руководство. СПб.: БХВ-Петербург, 2002, 1053 с.
 16. Каммингс С. VBA для «чайников». М.: Издательский дом «Вильямс», 2001, 448 с.
 17. Уокенбах Дж. Формулы в Microsoft Excel 2013. М.: Диалектика, 2019, 716 с.
 18. Айзек М.П., Финков М.В. Графики, формулы, анализ данных в Excel. Пошаговые примеры. СПб.: Наука и Техника, 2023, 384 с.

Поступила в редакцию 25.05.2026

Одобрена после рецензирования 14.09.2026

Принята к опубликованию 15.09.2026



Научная статья

УДК 67.02

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-83-94

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПКМ

А. О. Мосов¹, С. Ю. Воронина¹, В. В. Власов²

Александр Олегович Мосов, магистрант; Светлана Юрьевна Воронина, канд. хим. наук, доц., Валерий Владимирович Власов, канд. тех. наук, доц.

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты «Красноярский рабочий», д. 31, simkina_svetlana@mail.ru

² ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88.

Ключевые слова:

ПКМ, эпоксидное связующее, углеродные нанотрубки, стабилизаторы, старение, прочность, электросопротивление.

Аннотация. В данной работе рассматриваются результаты экспериментальных исследований по модификации полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидного связующего ЭД-20 различными типами стабилизаторов. Изучено влияние концентрации термо- и УФ-стабилизаторов на физико-механические показатели и электрофизические характеристики ПКМ. В ходе анализа рассматриваются механизмы деструкции полимерной матрицы и роль стабилизирующих добавок в замедлении этих процессов. Выявлены закономерности изменения проводимости и диэлектрической проницаемости в зависимости от природы добавок. Показана возможность оптимизации рецептуры ПКМ для достижения баланса между стабильностью свойств во времени и требуемыми электрофизическими параметрами.

Для цитирования:

Мосов А.О., Воронина С.Ю., Власов В.В. Влияние стабилизаторов на физико-механические и электрофизические свойства ПКМ // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 83-94. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>

Введение

В стратегически значимых сферах: авиастроении, промышленном и гражданском строительстве, а также в электротехнической и электронной промышленности полимерные материалы эксплуатируются в условиях жёсткого ультрафиолетового облучения и значительных перепадов температур [1]. Подобное воздействие приводит к снижению стабильности свойств, короблению элементов и ухудшению функциональных качеств материалов [2-4], что, в свою очередь, увеличивает вероятность аварийных ситуаций и требует дополнительных затрат на обслуживание и ремонт.



В поисках баланса между защитой и сохранением механики разработчики обращаются к технологиям поверхностного модифицирования (создание барьерных покрытий) [5] либо к применению фотостабильных композиций, в том числе и на эпоксидной основе [6]. Практика показывает, что создание физического барьера эффективно лишь до тех пор, пока покрытие сохраняет целостность: в подвижных механизмах оно быстро разрушается, открывая доступ деструктивным факторам. В свою очередь, устойчивые к УФ-смолы не являются панацеей: в реальных условиях эксплуатации (влажность, нагрев, инсоляция) в них неизбежно запускаются процессы старения, ведущие к снижению эксплуатационных характеристик [7]. Особый интерес представляет изучение электрофизических свойств, поскольку они чувствительны к структурным изменениям на молекулярном уровне и могут служить индикатором начала деструкции [8]. Кроме того, для многих областей применения (радиоэлектроника, кабельная техника) стабильность диэлектрических характеристик является критическим параметром.

На сегодняшний день защита изделий из полимерных материалов от деструкции осуществляется преимущественно за счет введения в состав материала антиоксидантов и стабилизаторов [10]. Данный подход обеспечивает комплексную защиту по всему объему изделия, эффективно противодействуя термоокислительной и фотохимической деградации, а также расширяя границы термической устойчивости. Главным компромиссом при таком решении становится потенциальное ухудшение физико-механических параметров [11].

Целью настоящей работы является изучение влияния различных типов термо- и УФ-стабилизаторов на физико-механические и электрофизические свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидного связующего ЭД-20, модифицированного одностенными углеродными нанотрубками, а также выявление роли стабилизаторов в замедлении деградации полимерной матрицы для сохранения во времени прочностных характеристик материала.

Основная часть

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: отработать технологию получения образцов с различными типами стабилизаторов, а также с введением токопроводящего наполнителя – концентрата одностенных углеродных нанотрубок; провести механические испытания образцов на растяжение до и после совместного УФ- и термовоздействия для оценки изменения прочности и модуля упругости; измерить электросопротивление образцов с углеродными нанотрубками в процессе деградации и оценить динамику его изменения как индикатора структурной целостности перколяционной сети [12]; сопоставить эффективность различных стабилизаторов и их комбинаций с точки зрения сохранения физико-механических и электрофизических характеристик [13], а также обосновать оптимальную рецептуру для обеспечения баланса между стабильностью свойств во времени и требуемыми



электрофизическими параметрами. Было изготовлено два типа образцов для проведения эксперимента по деградации в два этапа:

- исследование влияния стабилизаторов на прочностные свойства полимерной матрицы (образцы со стабилизаторами);
- оценка изменения электросопротивления в образцах ПКМ (образцы с электропроводящими структурами и стабилизаторами).

Объектом экспериментальных исследований являлся наномодифицированный полимерный материал. В качестве полимерной матрицы (часть А) для изготовления ПКМ использовали ЭД-20 - эпоксидно-диановая смола (ООО «РУСЭКОХИМ», Россия). Она применяется в промышленности в чистом виде, или в качестве компонентов композиционных материалов - заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков, защитных покрытий [14]. В качестве отвердителя (часть В) использовали Этал-45 (АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»; Россия) в соотношении смолы к отвердителю 2:1. Это нетоксичный отвердитель аминного типа для эпоксидных смол и компаундов на их основе.

Современные полимерные композиции нуждаются в многоступенчатой системе стабилизации. Для защиты от светового старения применяют УФ-стабилизаторы [15], такие как UV-783 (HALS 783, UV Light Stabilizer 783, Tinuvin 783) - это УФ-стабилизатор для полимеров (таблица 1), в виде гранул белого цвета. Он применяется при создании устойчивых к УФ-воздействию долговечных ПКМ на основе полимеров. В свою очередь, для защиты от высоких температур и окисления в состав вводят термостабилизаторы, такие как Диафен ФП или Неозон Д. Первый - в виде гранул коричнево-серого цвета, легко растворим в бензоле, четыреххлористом углероде, но нерастворим в воде. Неозон Д - представляет собой кристаллический порошок коричневого цвета, повышает стойкость материалов к разрушению при многократных деформациях (усталостную выносливость) и обеспечивает защиту от светоозонного воздействия.

Процесс введения стабилизаторов в компонент А эпоксидной смолы осуществляли при помощи механического диспергатора IKA T18 ULTRA TURRAX на скорости 3000 об/мин в течение 5 мин при комнатной температуре. Стабилизаторы предварительно измельчали при помощи ступки и пестика до порошка.

Таблица 1. Технические характеристики стабилизаторов

Наименование	UV-783	Диафен ФП
	Значение	
Молекулярный вес, а.е.м.	708.34	226
Плотность, кг/м ³	514	1180
Температура плавления, °С, в пределах	50-130	75
Температура воспламенения, °С	Более 200	238

Для обеспечения электропроводности эпоксидных смол с сохранением механических свойств и минимальным воздействием на полимерную матрицу в часть А вводили концентрат углеродных нанотрубок (TUBALL MATRIX 301) с содержанием



одностенных углеродных нанотрубок в количестве 10% (ООО «НПК OCSiAl», Россия) комбинированным способом диспергирования (механический и ультразвуковой) [16]. Эффективность использования дополнительно ультразвука связано с тем, что ультразвуковые волны создают колебания и сдвиги в жидкой среде, а это способствует диспергированию нанотрубок. Перемешивание концентрата нанотрубок происходило в компоненте А эпоксидной смолы с помощью механического диспергатора на скорости 3000 об/мин в течение 5 мин. Затем проводилось перемешивание ультразвуковым гомогенизатором И100-6/840 в течение 5 мин при мощности 50%. Комбинацию двух способов диспергирования нанотрубок в связующем проводили три раза.

Полученные полимерные смеси дегазировали под вакуумом для удаления пузырьков, затем добавляли компонент В (отвердитель) и перемешивали механическим диспергатором в течение 5 мин при 3000 об/мин. Полученную полимерную смесь выливали на фторопластовую оснастку, где предварительно на концах рабочей части образцов лопатки устанавливались контакты в виде медной сетки для обеспечения стабильного сигнала при определении электросопротивления образцов ПКМ. Позже оснастку зажимали второй пластиной сверху и проводили процесс полимеризации в сушильном шкафу (ШС-080-01) при температуре 50 °С в течение 6 ч.

Образцы для испытания изготавливали в форме лопатки (тип 1В) согласно ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) – межгосударственный стандарт «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» [17].

Для проведения испытаний было создано несколько групп образцов в зависимости от соотношений и выбора стабилизаторов. Составы полимерных композиций первого этапа (без электропроводящего наполнителя) приведены в таблице 2.

Таблица 2. Составы образцов полимерных композиций для испытаний

Наименование образца	Количество связующего, %	Количество стабилизатора, %		
		Диафен ФП	Неозон Д	UV-783
Состав 1	100.0	-	-	-
Состав 2	99.0	1	-	-
Состав 3	99.0	-	1	-
Состав 4	98.5	-	-	1,5
Состав 5	97.5	1	-	1,5

Старение образцов осуществляли на специальном стенде (рисунок 1а), разработанном в СибГУ им. М.Ф. Решетнева с моделированием условий УФ- и термовоздействия. Стенд имеет УФ-лампу мощностью 15 Вт и с выходом по ультрафиолету от 33 до 40%, а также нагревательный элемент для обеспечения необходимой температуры внутри установки. Интенсивность УФ-излучения на поверхность образцов составила 1941.17 Вт/м² [18]. Стенд позволяет воспроизвести совокупное воздействие УФ-излучения и тепла на образцы в течение продолжительного времени. Температура в стенде на протяжении эксперимента поддерживалась 40 °С.

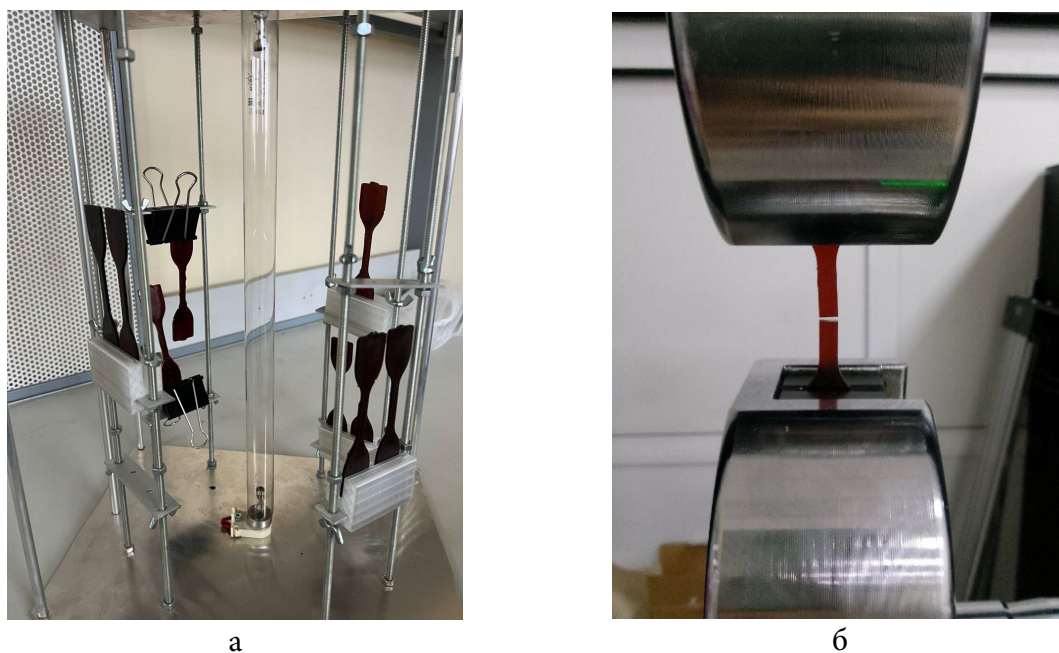


Рис. 1. Образцы в стенде для деградации (а) и на разрывной машине (б)

Для оценки долговременной стабильности свойств полимерных композиций проведены испытания на ускоренное старение при экспозиции 168, 336 и 504 ч. Выбор верхней границы температуры (40 °С) обусловлен тем, что её превышение (ближе к температуре стеклования полимерной матрицы, выше 50 °С) могло бы привести к потере геометрической стабильности образцов.

Согласно литературным данным [18], годовая доза УФ-излучения в регионах с высоким уровнем солнечной радиации составляет в среднем $2.5 \cdot 10^8$ Дж/м². Если подставить в расчёт измеренную на поверхности образцов интенсивность УФ-облучения, то время, необходимое для накопления эквивалентной годовой дозы в лабораторных условиях, составит:

$$t_e = \frac{W}{I} = \frac{2,5 \cdot 10^8}{1941,17} = 1,29 \cdot 10^5 \approx 35,8 \text{ ч.}$$

где t_e – время достижения дозы УФ-излучения, с; W – доза УФ-излучения за время t , Дж/м²; I – интенсивность УФ-излучения, Вт/м².

Таким образом, для достижения годовой дозы УФ-облучения, характерной для тёплого климата, достаточно 35.8 ч непрерывной работы установки. Согласно подходу, описанному в работах [18-19], коэффициент ускорения k определяется как отношение времени естественного старения к времени ускоренного старения при одинаковой накопленной дозе:

$$k = \frac{t_{\text{ест}}}{t_e} = \frac{3,154 \cdot 10^7}{1,29 \cdot 10^5} \approx 244,5$$

Таким образом, 1 ч испытаний в УФ-камере эквивалентен примерно 244.5 ч естественного облучения при среднегодовой интенсивности. Соответственно, продолжительность ускоренных испытаний (168, 336 и 504 ч) позволяет смоделировать различные сроки эксплуатации материалов.



Испытание образцов на растяжение проводилось согласно ГОСТ 32656-2017 «Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение» [20]. Для проведения испытаний было создано несколько групп образцов ПКМ с разным составом.

Образцы испытывали на электромеханической испытательной машине ГОСТ серия МИМ (Россия) с максимальной грузоподъемностью 10 кН. Образцы закрепляли в захватах и подвергали одноосному растяжению до разрушения в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012).

Экспериментальная часть

Полученные в ходе испытаний значения прочности при растяжении для всех пяти исследуемых составов полимерных композиций (таблица 2): контрольного (состав 1 - без стабилизаторов), содержащий антиоксидант Неозон Д (состав 3), фенольный антиоксидант Диафен ФП (состав 2), светостабилизатор UV-783 (состав 4) и их комбинацию (состав 5) - как исходных, так и после 504 ч совместного УФ- и термовоздействия - приведены на рисунке 2. В частности, на гистограмме сопоставлены результаты для исходных образцов (без стабилизаторов), а также для композиций, содержащих фенольный антиоксидант Диафен ФП, светостабилизатор UV-783 и их бинарную комбинацию, как в состоянии после формования, так и после 504 ч совместного воздействия УФ-излучения и повышенной температуры. Это позволяет наглядно сравнить влияние каждого из введенных стабилизаторов на сохранение механических свойств полимерной матрицы в условиях ускоренного старения.

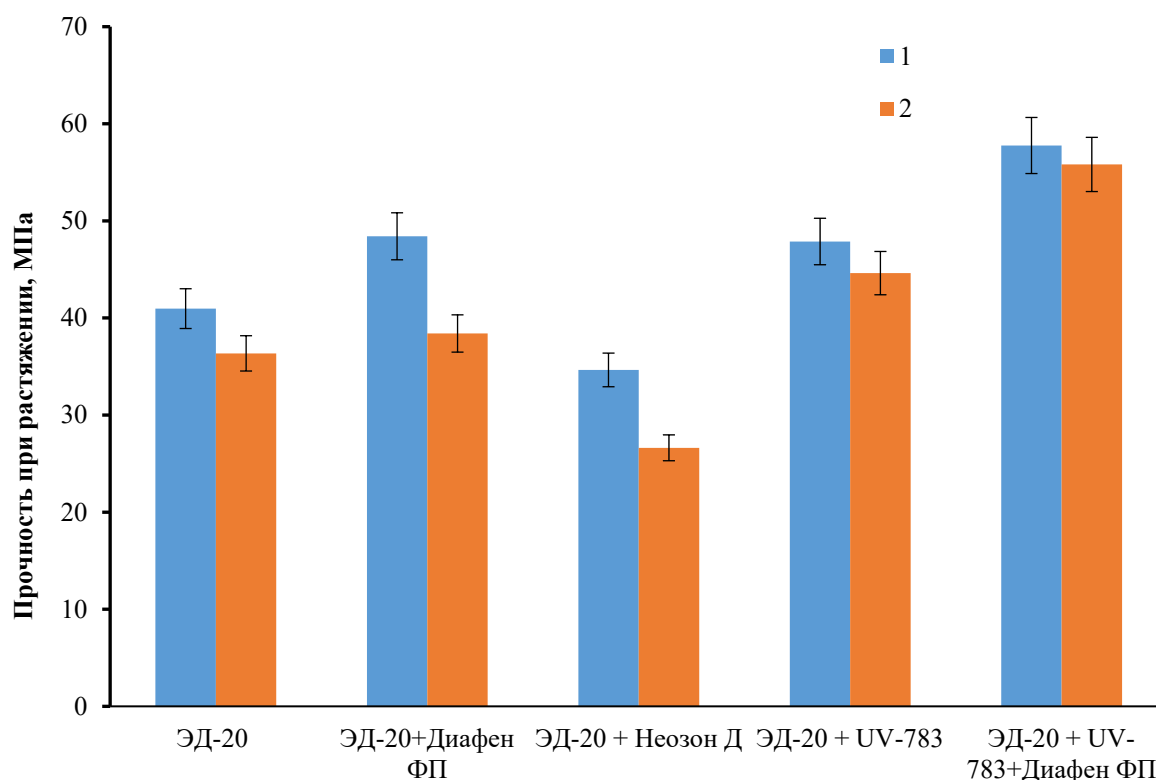


Рис. 2. - Влияние стабилизаторов на прочность образцов полимерных композиций при растяжении до (1) и после УФ- и термодеградаци (2) в течение 504 ч



Анализ прочности образцов, представленный на рис. 2, показал, что все исследованные добавки влияют на механические свойства полимерной матрицы, однако характер и степень этого влияния различаются. Антиоксидант фенольного типа Диафен ФП умеренно повышает прочностные показатели по сравнению с контрольным образцом, что, вероятно, связано с дополнительным структурированием полимера за счёт образования физических сшивок.

Светостабилизатор UV-783 (олигомерный затруднённый амин, HALS) обеспечивает наиболее выраженный прирост прочности среди всех однофакторных добавок. Высокая эффективность объясняется его термической стабильностью, низкой миграцией и возможным образованием дополнительных физических узлов в сетке полимера.

Особый интерес представляет оценка эффективности комбинированной стабилизации. Полимерная смесь со стабилизаторами UV-783 и Диафеном ФП также даёт высокие значения прироста прочности, сопоставимые с образцом, содержащим только UV-783. Совместное применение УФ-стабилизаторов и антиоксидантов, как правило, направлено на создание многоуровневой системы защиты. В данном случае комбинация UV-783 с антиоксидантом фенольного типа обеспечивает более эффективное подавление деструкции как на поверхности, так и в объёме материала. Таким образом, исходя из результатов механических испытаний, дальнейшие исследования воздействия УФ- и термодегradации были продолжены на составе ЭД-20 + UV-783 + Диафен ФП, поскольку именно он продемонстрировал максимальную прочность исследуемых образцов и составил около 55 МПа.

На втором этапе в полимерную матрицу выбранных составов вводился электропроводящий наполнитель – концентрат одностенных углеродных нанотрубок (TUBALL MATRIX 301). На основании реологических исследований была выбрана оптимальная концентрация УНТ – 1.0 масс. %, обеспечивающая формирование стабильной перколяционной сети при сохранении технологической вязкости связующего. Модифицированные составы приведены в таблице 3.

Таблица 3. Составы образцов ПКМ для испытаний

Образец материала	Количество связующего, %	Количество УНТ, %	Количество стабилизатора, %	
			Диафен ФП	UV-783
Состав 1 + TUBALL MATRIX 301	99.0	1	-	-
Состав 5 + TUBALL MATRIX 301	96.5	1	1	1.5

Для исследования влияния комбинированного воздействия двух факторов на электропроводящие характеристики образцы ПКМ были разделены на две группы: состав 1 – базовая матрица ЭД-20 с углеродными нанотрубками (без стабилизаторов), состав 5 – дополнительно содержащий 1.5% фотостабилизатора UV-783 и 1% антиоксиданта Диафен ФП. На рисунке 3 представлена динамика изменения прочности при растяжении для этих двух групп в процессе 504 ч совместного УФ- и термовоздействия.



Сравнительный анализ двух серий образцов показал принципиальные различия в кинетике деградации механических свойств при последовательном увеличении экспозиции в УФ-стенде. В качестве контрольной выступала серия без стабилизаторов (ЭД-20 с TUBALL MATRIX 301), в качестве опытной – серия с комбинированной системой защиты (ЭД-20+UV-783 с Диафен ФП и TUBALL MATRIX 301). В исходном состоянии стабилизированный состав 5 превосходит нестабилизированный аналог (состав 1) по прочности на 18.5 % (64 МПа против 54 МПа). Такое улучшение, обусловлено несколькими факторами. Во-первых, олигомерный УФ-стабилизатор UV-783, обладая низкой миграцией, может образовывать дополнительные физические узлы сшивки с эпоксидной матрицей за счёт водородных связей между аминогруппами HALS и гидроксильными группами смолы, что повышает плотность сетки. Во-вторых, комбинация с фенольным антиоксидантом Диафен ФП, способствует более равномерному распределению локальных напряжений на микроуровне, уменьшая концентрацию дефектов, неизбежно возникающих при введении наполнителя. В результате полимерная матрица становится более однородной, что и даёт прирост прочности ещё до начала ускоренного старения.

После 168 ч старения у состава 1 + TUBALL MATRIX 301 прочность падает до 48 МПа, тогда как стабилизированный состав 5 сохраняет 62.5 МПа (падение на 2.3%). Следовательно, на начальном этапе комбинация Диафен ФП + UV-783 эффективно замедляет деструкцию полимерной матрицы.

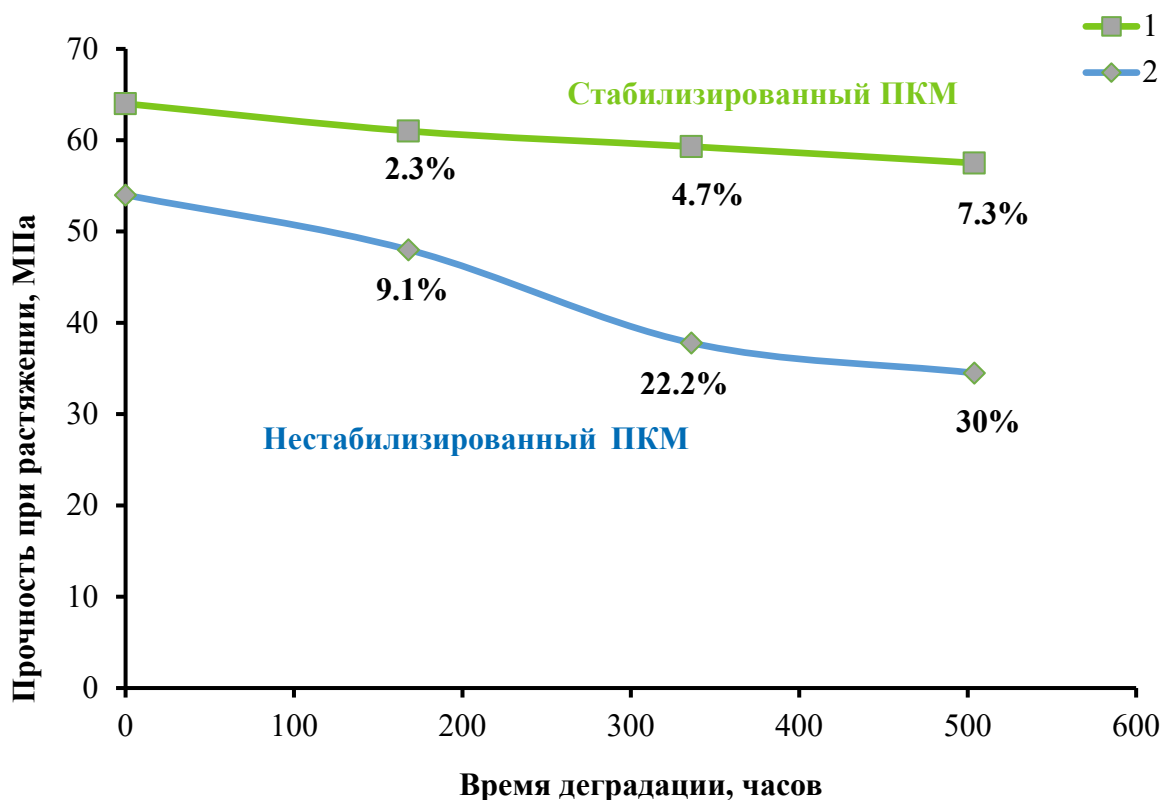


Рис. 3. Влияние стабилизаторов на прочность при растяжении электропроводящих образцов ПКМ на основе эпоксидного связующего ЭД-20 с 1.0 масс. % TUBALL MATRIX 301 в процессе совместного УФ- и термовоздействия в течение 504 ч: 1 – образцы с комбинированной системой стабилизаторов (UV-783 1.5% + Диафен ФП 1%); 2 – нестабилизированные образцы



При увеличении экспозиции до 336 ч для нестабилизированного образца прочность снижается до 42 МПа (общее падение составило 22.2 %). У стабилизированного состава эти показатели составляют 61 МПа (-4.7%). При этом дополнительное падение прочности в интервале 336-504 ч у нестабилизированного материала достигает 17.8%, тогда как у стабилизированного – лишь 5.5%, что свидетельствует о сохранении защитной эффективности при длительных экспозициях и предотвращении деградации межфазных контактов.

Аналогичная тенденция наблюдается и для модуля упругости. Исходный модуль состава 5 с TUBALL MATRIX 301 (3450 МПа) превышает показатель состава 1 с TUBALL MATRIX 301 (3250 МПа) на 6.2%. После 336 ч старения модуль состава 1 снижается до 2900 МПа (падение на 10.8%), а состава 5 – до 3200 МПа (падение на 7.2%). К 504 ч модуль состава 1 падает до 2600 МПа (общее падение 20%), а состава 5 – до 3050 МПа (общее падение 11.6%). Таким образом, стабилизация эффективно замедляет деградацию как прочностных, так и упругих свойств электропроводящего нанокompозита.

Для изменения электрического сопротивления образцов при деформации использовался цифровой мультиметр UT61E с функцией NCV (Россия). Мультиметр подключался к образцам с помощью зажимов к медным контактам, интегрированным в образцы ПКМ при формовании. Измерение сопротивления проводилось до начала испытаний и далее еженедельно в течение трех недель (504 ч) нахождения образцов в УФ-стенде, совмещающем воздействие УФ-излучения и температуры.

На рис. 4 представлена динамика изменения электросопротивления для двух групп образцов ПКМ на основе эпоксидного связующего ЭД-20, модифицированного 1.0 масс. % одностенных углеродных нанотрубок: без стабилизаторов (ЭД-20 + TUBALL MATRIX 301) и с комбинированной системой стабилизаторов (ЭД-20 + UV-783 + Диафен ФП + TUBALL MATRIX 301) в процессе 504 ч совместного УФ- и термовоздействия.

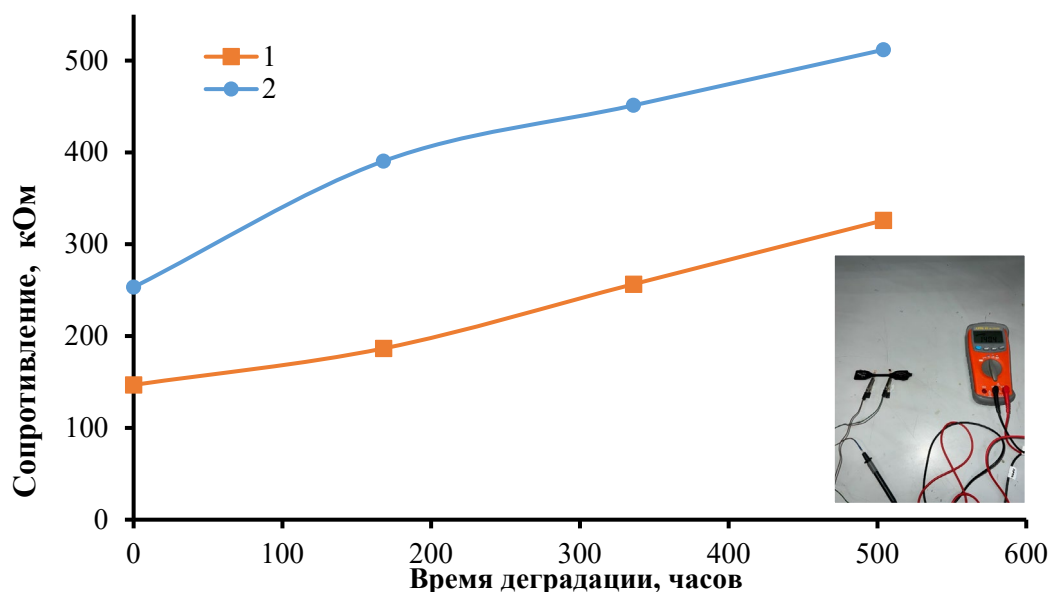


Рис. 4. Изменение электросопротивления образцов ПКМ на основе эпоксидного связующего ЭД-20 с 1.0 масс. % TUBALL MATRIX 301 в процессе совместного УФ- и термовоздействия: 1 – образцы с комбинированной системой стабилизаторов (UV-783 1.5% + Диафен ФП 1%, состав 5, таблица 3); 2 – образцы без стабилизаторов



К концу наблюдений (504 ч) их электросопротивление достигает значений, значительно превышающих показатели стабилизированных композитов. Образцы без стабилизаторов демонстрируют резкое увеличение сопротивления уже на начальных этапах деградации. Уже на первой неделе (168 ч) фиксируется увеличение сопротивления в 1.5 раза относительно исходного уровня.

Установлено, что после 504 ч экспозиции сопротивление нестабилизированных образцов (ЭД-20 + TUBALL MATRIX 301) возрастает с 253 до 510 кОм. Вероятно, это связано с массовым разрывом перколяционных контактов между нанотрубками вследствие деструкции полимерной матрицы: возникают микротрещины, происходит окисление поверхностных слоёв и разрывы полимерных цепей. В противоположность этому, введение комбинированной системы стабилизаторов (UV-783 с Диафеном ФП) приводит к существенно более медленному росту сопротивления: за те же 504 ч увеличение составляет чуть более чем в два раза от исходного – с 145 до 325 кОм (Состав 5 + TUBALL MATRIX 301).

Такое различие объясняется механизмом действия стабилизаторов. UV-783, который эффективно гасит свободные радикалы, образующиеся под действием УФ, предотвращая фотоокисление поверхности и приповерхностных слоёв; благодаря олигомерной структуре он мало мигрирует и обеспечивает долговременную защиту. Диафен ФП подавляет термоокислительную деградацию в объёме матрицы при нагреве. В результате полимерная матрица сохраняет целостность, уменьшается количество микротрещин и разрывов цепей, а проводящая сеть из углеродных нанотрубок остаётся практически неизменной. Таким образом, введение стабилизаторов снижает скорость роста сопротивления по сравнению с нестабилизированными образцами через 504 часа совместного термо- и УФ-воздействия на образцы ПКМ.

Выводы

В результате проведенного исследования установлено влияние стабилизаторов (UV-783, Диафена ФП) на физико-механические и электрофизические свойства полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего ЭД-20, модифицированного одностенными углеродными нанотрубками.

Показано, что введение стабилизаторов (UV-783, Диафен ФП) в количестве 1-1.5 масс. % приводит к изменению прочностных характеристик полимерных композиций. Наибольший прирост модуля упругости при растяжении обеспечивает фотостабилизатор UV-783, что, вероятно, связано с формированием дополнительных физических узлов сетки полимера. Комбинированное применение двух стабилизаторов (состав 5) позволяет достичь максимального сохранения механических свойств после 504 ч совместного УФ- и термовоздействия.

Показано, что электросопротивление наномодифицированных ПКМ является высокочувствительным неразрушающим индикатором структурной деградации полимерной матрицы. Исходное сопротивление нестабилизированных образцов составляло 253 кОм, а образцов с комбинированной системой стабилизаторов – 145 кОм. После 504 ч совместного УФ- и термовоздействия у нестабилизированных образцов



сопротивление возросло до 510 кОм, что свидетельствует о разрыве перколяционных контактов между нанотрубками. В то же время для образцов, содержащих стабилизаторы (UV-783 с Диафеном ФП), сопротивление по окончании испытаний не превысило 325 кОм, что соответствует увеличению чуть более чем в два раза относительно исходного уровня.

Установлена корреляция между сохранением механических свойств и стабильностью электросопротивления, что позволяет рекомендовать метод измерения сопротивления для оперативного неразрушающего контроля целостности проводящей сети и прогнозирования долговечности ПКМ на основе эпоксидного связующего при совместном воздействии УФ-излучения и повышенных температур.

Научно-практическая значимость работы состоит в обосновании возможности оптимизации рецептуры ПКМ путём подбора комбинации стабилизаторов, обеспечивающей баланс между стабильностью физико-механических характеристик и требуемыми электрофизическими параметрами. Предложенный подход позволяет существенно продлить срок службы электропроводящих полимерных композитов, сохраняя их функциональность в авиастроении, электротехнике и других отраслях, где критичны длительная стабильность свойств и устойчивость к УФ- и термовоздействию.

Список источников

1. Shi Z., Zou C., Zhou F., Zhao J. Analysis of the Mechanical Properties and Damage Mechanism of Carbon Fiber/Epoxy Composites under UV Aging. *Materials*, 2022, 15(8), 2919. DOI: 10.3390/ma15082919
2. Лаптев А.Б., Нестеров А.С., Варданян А.М., Николаев Е.В. Принципы воздействия тепла, влаги и ультрафиолетового излучения на полимерные материалы и изучение их свойств методом факторного эксперимента. *Труды ВИАМ*, 2021, 8(102), 34-43. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-34-43
3. Петухова Е.С., Федоров А.Л. Климатические испытания полиэтиленовых композиционных материалов, содержащих различные стабилизирующие добавки. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*, 2019, 24(4), 161-168. DOI: 10.31242/2618-9712-2019-24-4-16
4. Низин Д.Р., Низина Т.А., Селяев В.П., Канаева Н.С. Обратимые и необратимые изменения свойств полимерных материалов при полномасштабном климатическом старении. *Умные композиты в строительстве*, 2022, 3(1), 18-29. DOI: 10.52957/27821919_2022_1_18
5. Huang J., Kuo C., Choi K., Tsai H. Anti-corrosive and UV-resistant three-dimensional epoxy coating based on reduced graphene oxide, modified carbon nanotubes. *Polym. Degrad. Stab.*, 2024, 110629. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110629
6. Du B., Chen N., Zhang G. Enhanced ultraviolet aging resistance of epoxy resins through surface enrichment achieved by fluorinated graphene oxide@CeO₂. *Compos. Sci. Technol.*, 2024, 110655. DOI: 10.1016/j.compscitech.2024.110655
7. Rabnawaz M., Selke S.E.M., Wyman I. Degradation, Stabilization, and Recycling of Packaging Materials. 1st ed. Wiley-Blackwell, 2025, 384 pp. DOI: 10.1002/9781394294299.
8. Huang X., Zhang S., Zhang P. Autonomous indication of electrical degradation in polymers. *Nat. Mater.*, 2023, 22(2), 237-243. DOI: 10.1038/s41563-022-01435-5
9. Zhang Y., Li X., Wang H. Electrical conductivity evolution of carbon nanotube/epoxy composites under combined UV and thermal aging. *Compos. Sci. Technol.*, 2023, 234, 109942. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.109942
10. Kumar A., Singh B.P., Choudhary V. Synergistic effect of UV stabilizer and antioxidant on the degradation kinetics of epoxy nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 2022, 198, 109875. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109875



11. **Chen X., Wang J., Liu Y.** Efficiency of UV-783 and Diafen FP in delaying the resistivity increase of conductive polymer composites under hydrothermal aging. *Prog. Org. Coat.*, 2024, 189, 108267. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108267
12. **Tian C., Wang Y., Yang Q., Ge Z., Du. Y.** Smart properties of carbon nanotube-epoxy composites. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part L*. 2020, 234(11) 1409-1416. DOI: 10.1177/1464420720942934.
13. **Liao L.M., Pan C.X.** Enhanced Electrochemical Capacitance of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Synthesized from Amine Flames. *Soft Nanoscience Letters.*, 2011, 1(1), 16–23. DOI: 10.4236/snsl.2011.11004
14. **Корсаков А.В., Недорубов А.С., Пашков А.И., Шалыгина Т.А., Ворончихин В.Д., Власов В.В.** Исследование модификации эпоксидной смолы малеиновым ангидридом и возможность ее применения в составе защитных покрытий. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2024, 5(4), 51-57. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-51-57
15. **Sun X., Zhu Y., Mao J.** UV aging behavior evolution characterization of HALS-modified asphalt based on micro-morphological features. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2023, 62(1), 20230306. DOI: 10.1515/rams-2023-0306
16. **Семенуха О.В., Воронина С.Ю., Фесик С.А.** Исследование влияния гибридного наполнителя на тензочувствительность нанокomпозиционного материала. *Сибирский аэрокосмический журнал*, 2024, 25(2), 256–263. DOI: 10.31772/2712-8970-2024-25-2-256-263.
17. **ГОСТ 11262— 2017 (ISO 527-2:2012).** Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М. Стандартиформ 2018, 25 с.
18. **Eremin N.V., Voronina S.Y., Shalygina T.A., Vlasov V.V., Sukhanova A.A.** Impact of artificial aging on the physical and mechanical properties of polycaprolactone under the combined effect of UV-radiation and elevated temperatures. *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, 2025, 64(8), 1235-1251. DOI: 10.1080/25740881.2025.2456941
19. **Eremin N.V., Voronina S.Y., Shalygina T.A., Vlasov V.V., Fesik S.A., Sukhanova A.A.** Effect of artificial UV-thermal ageing on the structural and mechanical properties of PLA and PBAT. *Express Polym. Lett.*, 2026, 20(2), 168-185. DOI 10.3144/expresspolymlett.2026.14.
20. **ГОСТ 32656-2017 (ISO 527-4:1997, ISO 527-5:2009)** Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение. М. Стандартиформ, 2017, 31 с.

Поступила в редакцию 02.06.2026

Одобрена после рецензирования 27.07.2026

Принята к опубликованию 19.08.2026



Научная статья

УДК 544.463

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-95-101

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МЕДЬЦИНКАЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, НА ЕГО ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА

А. А. Смирнова, Д. В. Смирнов, Р. Н. Румянцев

Анастасия Александровна Смирнова, младший научный сотрудник; Дмитрий Владимирович Смирнов, научный сотрудник, к.т.н.; Руслан Николаевич Румянцев, заведующий лабораторией, к.т.н.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7; 326813@bk.ru

Ключевые слова:

Катализатор,
конверсия
монооксида
углерода,
кристаллиты,
механохимический
синтез

Аннотация. Изучено влияние соотношения исходных компонентов на физико-химические и текстурные свойства при механохимическом синтезе катализаторов конверсии монооксида углерода. В работе синтезированы катализаторы, в качестве прекурсоров для которых использованы оксиды меди, цинка и алюминия в различных процентных соотношениях. Определены величины площади удельной поверхности. По результатам рентгенофазового анализа в работе рассчитаны размеры кристаллитов. Выявлены закономерности взаимосвязи величины площади удельной поверхности и состава катализатора. Механохимическая активация и дальнейшая термическая обработка не приводят к изменениям фазового и элементного состава катализаторов.

Для цитирования:

Смирнова А.А., Смирнов Д.В., Румянцев Р.Н. Влияние химического состава медьцинкалюминиевого катализатора, полученного методом механохимического синтеза, на его текстурные свойства // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 95-101. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>

Введение

Катализаторы на основе оксидной системы $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ являются неотъемлемой частью химической промышленности. Такие катализаторы находят широкое применение в крупнотоннажных промышленных процессах синтеза метанола [1], конверсии монооксида углерода водяным паром в производствах аммиака и водорода [2], получения диметилового эфира [3, 4] и во многих других процессах [5-9]. В связи с развивающимся импортозамещением, в последнее время ведутся разработки технологий приготовления новых и усовершенствования существующих катализаторов, что делает эту тему все более актуальной и востребованной.

Основными характеристиками катализаторов являются их физико-химические и каталитические свойства. Катализаторы на основе трехкомпонентной системы оксидов $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ должны обладать высокой активностью и селективностью,



механической прочностью, устойчивостью к дезактивации каталитическими ядами и устойчивостью в процессе эксплуатации [10].

Текстурные и физико-химические свойства катализаторов в значительной степени зависят от способов их получения [11, 12]. Одним из современных методов синтеза катализаторов является механохимическая активация (МХА) [13]. Этот метод является более перспективным, актуальным, экологичным и экономичным, по сравнению с другими методами. Данная технология позволяет избавиться от недостатков традиционных способов синтеза путем сокращения количества стадий процесса и отсутствия большого количества сточных вод. Помимо этого МХА используется для создания дефектной структуры катализаторов и ускорения процессов их химического взаимодействия [14], а также позволяет изменять каталитические свойства [15] и способствует усилению термической обработки [16].

В процессе синтеза катализатора с помощью метода МХА происходит изменение, в том числе и кристаллической структуры катализатора. Одним из ее параметров является область когерентного рассеяния (ОКР). Активность катализаторов зависит от многих факторов, таких как удельная и активная поверхность, пористость, дисперсность активного металла и размер его частиц [17].

Целью данной работы является показать влияние состава исходной смеси оксидов металлов, используемой в процессе синтеза, на изменение ОКР готового катализатора.

Основная часть

В ходе исследования был синтезирован ряд $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов конверсии монооксида углерода и синтеза метанола. В качестве исходных веществ были выбраны порошкообразные оксиды меди (CuO , х.ч.), цинка (ZnO , х.ч.) и алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, х.ч.), с плотностями $1.9 \text{ см}^3/\text{г}$, $0.745 \text{ см}^3/\text{г}$, $1.2 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Образцы готовились путем совместной механической активации смеси оксидов меди, цинка и алюминия в течение 15 мин и дальнейшей термической обработки полученной смеси в течение 6 ч при температуре 350°C . Составы и соотношения образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исследуемых образцов

№	ZnO, масс. %	CuO, масс. %	Al ₂ O ₃ , масс. %
I	30	60	10
II	35	55	10
III	40	50	10
IV	45	45	10
V	50	40	10
VI	55	35	10
VII	60	30	10
VIII*	25	57	18

* - состав образца подобран исходя из литературного анализа

Механохимический синтез проводился в вибрационной ролико-кольцевой мельнице VM-4 (Чехия), которая предназначена для измельчения (сухих или мокрых) сыпучих материалов в непрерывном режиме. Характеристики: ударно-сдвиговой характер воздействия на измельчаемый материал, частота колебаний 930 мин^{-1} ;



амплитуда вибрации в радиальном направлении 10 мм, в аксиальном – 1 мм; масса мельющих тел 1194 г, масса загружаемого материала 20,0-40,0 г.; энергонапряженность мельницы при таких параметрах составляет 0,878 – 1,754 кВт/кг.

Метод качественного рентгеновского анализа проводился на рентгеновском дифрактометре POWDIX 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ –излучения ($\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фильтр). Параметры источника питания 30 кВ и 5 мА. Использовался быстродействующий кремниевый линейный детектор. Съемка проводилась в непрерывном режиме, т.е. не было задержек на конкретную точку. Метод заключается в сопоставлении межплоскостных расстояний, линий и их интенсивности, полученных из анализа рентгенограмм исследуемых веществ с табличными данными. Расшифровка результатов рентгеновского анализа проводилась с помощью базы данных Минкрисст.

Определение удельной площади поверхности и пористости проводили с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ на приборе Sorbi-MS, который предназначен для измерения текстурных характеристик дисперсных и пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции инертных газов.

Энергодисперсионный анализ и изучение морфологии поверхности проводили на электронном микроскопе VEGA 3 SBH TESCAN. Элементный состав определяли на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре (Oxford Instruments Nano Analysis, Великобритания) с детектором X-ACT.

Расчет областей когерентного рассеяния для меди производился по следующей формуле:

$$D_{\text{окрCu}} = \frac{K\lambda}{L \cos \theta};$$

где K – константа Шеррера; λ – длина волны рентгеновского излучения; L – ширина пика на половине высоты; θ – положение пика.

На рис. 1 представлены рентгенограммы серии образцов катализаторов, механохимически активированных в течение 15 мин, без дальнейшей термической обработки. Все фазы, присутствующие на рентгенограммах определены с помощью базы минкрисст. Фаза оксида меди соответствует CuO (карточка № 10200), Оксид цинка ZnO (карточка № 5368) и оксид алюминия Al_2O_3 (карточка № 1029) соответственно.

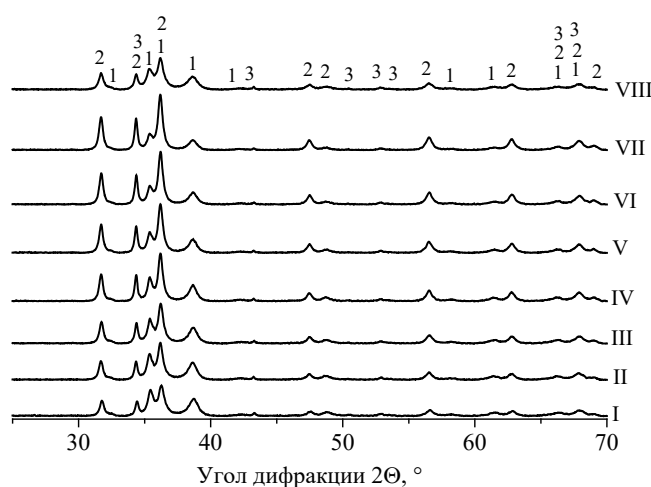


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, синтезированных методом МХА в течение 15 мин, без прокаливания. Наименование рентгенограмм соответствует номерам образцов, представленных в таблице 1. 1 – CuO ; 2 – ZnO ; 3 – Al_2O_3



С увеличением содержания оксида цинка (таблица 1) наблюдается заметное увеличение интенсивности рефлексов соответствующих фаз, особенно заметны изменения в области углов 2Θ 30-32° и 33-34°. Помимо этого, видно, что в области углов 32-33° происходит постепенное исчезновение пика, характеризующего фазу оксида меди, в связи с постепенным изменением его количества в образцах (таблица 1). Рефлексы фаз, характерные оксиду алюминия, изменяются в незначительной степени. Однако, несмотря на все изменения в составе, в области углов 30-40° наблюдаются уширения пиков, которые говорят об образовании твердых растворов и взаимодействии оксидов меди и цинка, что дополнительно подтверждается увеличением размера кристаллитов. Также были получены рентгенограммы прокаленных образцов (рис. 2).

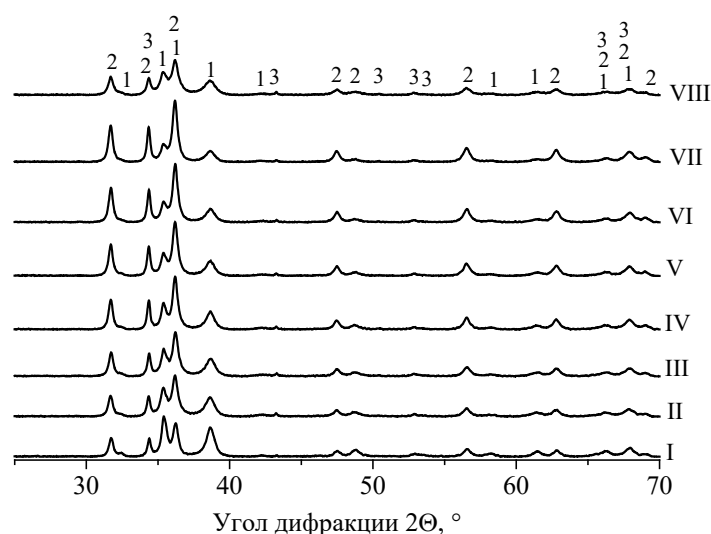


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, синтезированных методом МХА в течение 15 минут и прокаленных при 350 °С в течение 6 часов. Наименование рентгенограмм соответствует номерам образцов, представленных в таблице 1. 1 – CuO ; 2 – ZnO ; 3 – Al_2O_3

В результате прокаливания образцов при 350 °С не происходит значимых изменений фазового состава. Наблюдается увеличение интенсивности основных рефлексов фаз оксидов. Данный факт свидетельствует о том, что в процессе прокаливания образцы становятся более кристаллическими.

В работе было проведено исследование величины площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) синтезированных образцов. Полученные результаты представлены в таблице 2. После проведения МХА без прокаливания наблюдалось увеличение величины площади удельной поверхности при увеличении содержания оксида цинка. Прокаливание делает изменение данного параметра менее линейным, однако с соблюдением общей тенденции в сторону увеличения.

По результатам рентгенофазового анализа были рассчитаны размеры кристаллитов ($D_{\text{ОКР}}$), которые приблизительно равны размеру области когерентного рассеяния. В таблице 2 приведены средние значения ОКР фазы оксида меди. Аналогичным образом с величиной площади удельной поверхности при увеличении содержания оксида цинка в образце происходит волнообразное увеличение кристаллитов оксида меди.



Таблица 2 – Текстурные свойства исследуемых образцов

№ образца	$S_{уд}$, м ² /г		$D_{окр}Cu$, нм	
	Образцы после МХА	Образцы после МХА и прокаливания при 350 °С	Образцы после МХА	Образцы после МХА и прокаливания при 350 °С
I	15,8±0,2	18,7±0,3	15±0,5	18±0,7
II	19,1±0,1	26,3±0,3	20±0,9	19±0,7
III	17,9±0,1	19,3±0,1	19±0,9	28±1,3
IV	19,7±0,1	22,6±0,1	18±0,8	20±1,1
V	21,0±0,0	17,2±0,1	17±0,8	22±1,2
VI	23,8±0,0	27,2±0,1	19±1,0	32±2,1
VII	24,1±0,1	24,1±0,1	23±1,1	18±0,9
VIII	19,6±0,1	22,3±0,1	19±0,7	24±2,0

Изменение элементного состава в процессе синтеза и термической обработки образцов представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Элементный состав образцов

№ образца	Элемент, %			
	O	Al	Cu	Zn
Образцы после МХА				
I	22,8	5,3	47,6	24,3
II	22,9	5,6	42,6	28,9
III	22,8	5,5	38,1	33,6
IV	22,7	5,4	31,6	40,3
V	22,8	5,7	30,5	41,0
VI	22,5	5,2	26,6	45,7
VII	22,7	5,6	22,8	48,9
VIII	23,7	7,3	40,2	28,8
Образцы после МХА и прокаливания при 350 °С				
I	22,7	5,3	46,5	25,5
II	22,9	5,7	42,2	29,2
III	22,7	5,4	40,3	31,6
IV	22,8	5,8	33,0	38,4
V	23,0	6,1	30,4	40,5
VI	22,7	5,6	27,0	44,7
VII	23,0	6,1	23,4	47,5
VIII	24,1	8,2	39,6	28,1

Процентное содержание каждого из компонентов изменяется пропорционально соответствующему соотношению компонентов исходного сырья. Элементный состав указывает на отсутствие в составе образцов железа, которое могло быть внесено вследствие намола. Прокаливание синтезированных образцов также показало отсутствие изменения химического состава.

Морфология поверхности, представленная на рисунке 3, показывает влияние содержания меди на размер частиц получаемого катализатора. Видно, что размер частиц образца VII, содержащего меньше всего меди, намного больше, чем у других образцов. При этом данный образец обладает самой высокой площадью удельной поверхности.

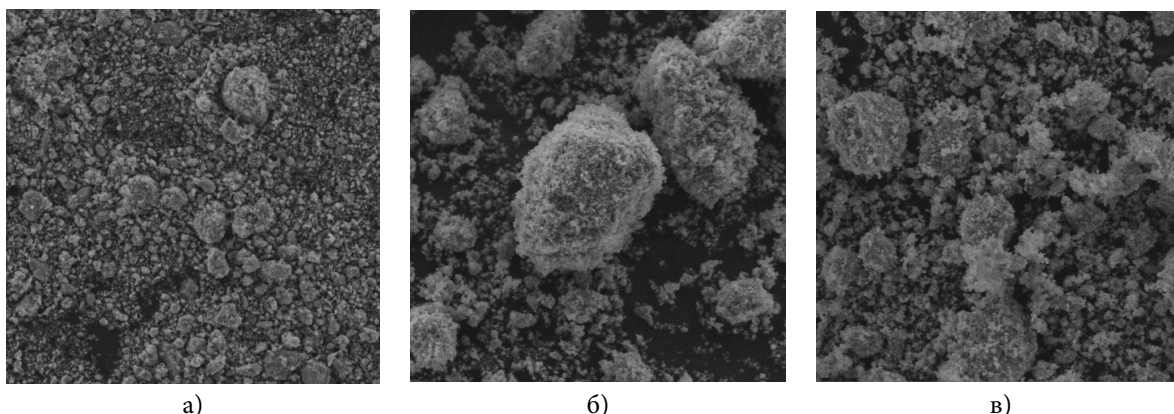


Рис. 3. Микрофотографии синтезированных образцов. Образцы: а) – I; б) – VII; в) – VIII

Выводы

В результате проведенного исследования было изучено влияние соотношения исходных компонентов при механохимическом синтезе катализаторов конверсии монооксида углерода на их текстурные характеристики. Использование механохимического синтеза позволяет добиться образования твердого раствора из исходных оксидов меди, цинка и алюминия, что было подтверждено рентгеновской дифрактометрией.

Снижение количества меди приводит в некоторых образцах к увеличению размера ОКР. При прокаливании образцов в большинстве случаев наблюдается увеличение размера кристаллитов. Прокаливание образцов после проведения механохимического синтеза не приводит к изменению фазового и элементного состава катализаторов.

Проведенный энергодисперсионный анализ показал, что в процессе механохимической активации были подобраны оптимальные условия проведения синтеза катализаторов. Это выражается в отсутствии в элементном составе всех полученных образцов железа, которое могло попасть в образцы от мелющих тел.

Совокупность всех полученных данных о текстурных характеристиках позволяет сделать вывод, что полученные образцы медьцинкалюминиевых композитов могут быть использованы в качестве катализаторов конверсии монооксида углерода или синтеза метанола.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП ФГБОУ ВО «Ивановского государственного химико-технологического университета» за проведение исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Конфликт интересов

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



Список источников (проверить)

1. Матеос-Педреро С., Сильва У., Пахеко Танака Д.А., Лигуори С. Катализаторы CuO/ZnO для паровой конверсии метанола. Роль степени полярности и площади поверхности подложки. *Межд. научный журнал Альтернативная энергетика и экология*, 2019, 19-21, 45-60. DOI: 10.15518/isjaee.2019.19-21.045-060.
2. Баркер С. Пат. РФ № 2758773, 2021.
3. Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И. Синтез оксигенатов из синтез-газа на CuO/ZnO/Al₂O₃-катализаторе: роль дегидратирующего компонента. *Катализ в промышленности*, 2018, 5, 12-18. DOI: 10.18412/1816-0387-2018-5-12-18.
4. Мусич П.Г., Курина Л.Н., Восмерилов А.В. Катализаторы прямого получения диметилового эфира из синтез-газа. *Катализ в промышленности*, 2014, 6, 33-37.
5. Щанкина В.Г., Шаркина В.И., Боевская Е.А., Мельникова Т.И., Серегина Л.К., Меньшиков В.В. Исследование фазового состава Cu-содержащего катализатора в процессах очистки метанол-содержащей водной фракции и конверсии СО. *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова*, 2013, 8(2), 79-85.
6. Яшник С.А., Сальников А.В., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р., Yaming Jin, Koseoglu O.R. Изучение влияния катионного и анионного модифицирования на активность CuZnAlO-катализатора в реакции окислительного обессеривания дибензотиофена в модельном дизельном топливе. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015, 23(4), 459-467. DOI: 10.15372/KhUR20150416.
7. Сальников А.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. в кн. Современные проблемы телекоммуникаций, Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики, Новосибирск, 2023, 79-83. DOI: 10.55648/978-5-91434-084-8-2023-59-66.
8. Яшник С.А., Керженцев М.А., Сальников А.В., Исмагилов З.Р., Bourane A., Koseoglu O.R. Изучение Cu-Zn-Al-O-катализаторов окислительной десульфуризации дибензотиофена – типичного серосодержащего соединения дизельных фракций. *Кинет. катал.*, 2015, 56(4), 470-480. DOI: 10.7868/S0453881115040206.
9. Jasur S., Normurot F. Catalyst selection and technology for obtaining dimethyl ether. *Univers.: him. biol.*, 2023, 6, 57-61. DOI: 10.32743/UniChem.2023.108.6.15577.
10. Овчинников Н.А., Смирнова А.А., Румянцев Р.Н., Папулова Э.Л., Морохова Е.С. Влияние параметров осаждения на свойства CuO/ZnO/Al₂O₃ катализаторов. *Современ. наукоем. технол. Регион. прилож.*, 2024, 2(78), 129-135. DOI: 10.6060/snt.20247802.00019.
11. Смирнов Н.Н., Новиков Е.Н., Ильин А.П. Формирование активного компонента алюмомедьцинковых композиций. *Вопросы кинетики и катализа*, 1987, 17-21.
12. Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Широков Ю.Г. Получение двойных солей меди и цинка из аммиачно-карбонатных растворов. *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология*. 1990, 33(9), 61-64.
13. Андриюшкова О.В., Полубояров В.А., Паули И.А., Коротаева З.А. Механохимия создания материалов с заданными свойствами. Новосибирск: изд. НГТУ, 2007, 352 с.
14. Цымбалист И.Н., Румянцев Р.Н., Подольская Д.С. в кн. Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология, Аквариус, Новомосковск, 2022, 388-393.
15. Болдырев В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий, под ред. Е.Г. Аввакумова, Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009, 343 с.
16. Гордина Н.Е. Механохимическая активация как способ интенсификации процессов синтеза низкомолекулярных цеолитов. *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2018, 61(7), 4-22. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5687.
17. Дзисько В.А. Удельная активность металлических катализаторов. *Успехи химии*, 1974, 43(6), 977-1005.

Поступила в редакцию 10.04.2026

Одобрена после рецензирования 04.06.2026

Принята к опубликованию 25.06.2026



Научная статья

УДК 54-386:546.654:615.213

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-102-112

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОЦЕНКА ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «ХЛОРИД ЛАНТАНА(III) – АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА»

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, eagle0802@mail.ru.

Ключевые слова:

Лантан, аскорбиновая кислота, комплексобразование, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, виртуальный скрининг, PASS Online, ProTox, биологическая активность, токсикологический профиль.

Аннотация. В работе выполнен синтез координационного соединения лантана(III) с L-аскорбиновой кислотой в мягких условиях (ледяная баня, pH 7). Состав и строение комплекса подтверждены данными элементного анализа, ИК- и УФ-видимой спектроскопии, установлено соотношение металл : лиганд = 1:1. Определена константа нестойкости соединения спектрофотометрическим методом. Виртуальный скрининг с использованием ресурсов PASS Online и ProTox выполнен с целью прогноза биологической активности и токсикологических эффектов свободной аскорбиновой кислоты и её комплекса с лантаном(III). Показано, что комплексобразование приводит к трансформации фармакологического профиля: снижается антиоксидантная активность, но появляется выраженное ингибирование NADPH-пероксидазы и убихинол-цитохром-С-редуктазы, а также осмотическое диуретическое действие. Токсикологический профиль комплекса характеризуется метаболическим ацидозом, гипергликемией, нефротоксичностью при отсутствии кардиотоксичности, мутагенности и канцерогенности, при этом прогноз в отношении гепатотоксичности неоднозначен и требует экспериментальной проверки. Сделан вывод о перспективности дальнейшего изучения аскорбатов редкоземельных элементов как соединений с потенциальной биологической активностью.

Для цитирования:

Шубина А.А., Орлова Т.Н. Исследование и оценка процесса комплексобразования в системе «хлорид лантана(III) – аскорбиновая кислота // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 3. С. 102-112. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7500/view>

Введение

В последние годы отмечается тенденция к исследованию взаимодействий, возникающих между редкоземельными элементами с биологически активными лигандами. Комплексобразование в данных системах возможно за счёт высокой координационной способности ионов Ln^{3+} , их склонности к образованию



кислородсодержащих комплексов и дальнейших перспектив применения таких соединений во многих отраслях науки и медицины, таких, как аналитическая химия, лечение инфекционных и онкологических заболеваний и т.д.

Одним из наиболее информативных обзоров по координационной химии аскорбиновой кислоты (Asc, витамина С, см. рис. 1) является работа [1], в которой содержатся систематизированные сведения о строении и свойствах аскорбатных комплексов переходных и редкоземельных металлов.

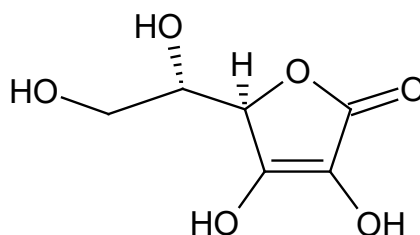


Рис. 1. Формула аскорбиновой кислоты (витамина С)

Авторы отмечают, что аскорбиновая кислота способна быть как моно-, так и бидентатным O-донорным лигандом благодаря наличию эндиолевой системы, а для лантаноидов (Ce^{3+} - Lu^{3+}) характерно образование гигроскопичных и гидратированных комплексов с координационными числами 2 и 3. Присутствуют сообщения и о комплексе состава $\text{La}(\text{HA})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (где HA^- - гидроаскорбат-анион), подтверждённом методами ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии [2].

В последние десятилетия актуальность набирают смешаннолигандные комплексы. Интерес к ним обусловлен множеством свойств, которые появляются или усиливаются при добавлении к координационной системе второго и последующего лигандов. Например, в работах [3-4] исследована стабильность тройных систем «катион металла – амин – аскорбиновая кислота» в мольном соотношении 1:1:1, где металлами являются Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др., а амины – офлоксацин, o-фенантролин и т.д. Данный подход привёл к существенному увеличению не только констант устойчивости полученных соединений, но и к большей способности ингибировать рост микроорганизмов.

В работе [5] с металлами Zn^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} установлены возможные центры координации L-аскорбиновой кислоты для комплексов в водной среде при pH=6-7. Спектроскопические данные свидетельствуют о связывании металла через аскорбат-анион O_3 и $\text{O}_2\text{-H}$ (хелатирование), тогда как Cd^{2+} связывается только через O_3 . В твёрдом состоянии упомянутые катионы связываются через O_3 , O_2 одного аниона, O_1 , O_3 второго и с двумя молекулами воды. Таким образом, структурные свойства комплексных систем «металл-аскорбат» зависят от агрегатного состояния объекта исследования.

Методами потенциометрического и калориметрического титрования в работе [6] установлены константы устойчивости комплексов лантаноидов (LnAsc^{2+}) с аскорбиновой кислотой. Результаты работы показали преимущественную роль аскорбата как внутрисферного монодентатного лиганда. Причём термодинамические параметры показали увеличение устойчивости комплексов по мере уменьшения радиусов Ln^{3+} , происходящего вследствие лантаноидного сжатия [7].



Цель работы

Целью настоящего исследования является синтез и установление спектральных характеристик комплекса лантана(III) с аскорбиновой кислотой и проведение виртуального скрининга с целью предсказания спектра возможной биологической активности и побочных эффектов исследуемого соединения.

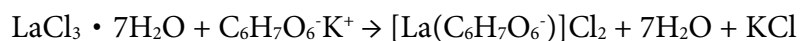
Экспериментальная часть

Для проведения синтеза использовали: L-аскорбиновая кислота ч.д.а. (АО «ЛенРеактив»), хлорид лантана (III) гептагидрат х.ч. (АО «ЛенРеактив»), калия гидроокись х.ч. (АО «ЛенРеактив»), изопропанол х.ч. (АО «ЭКОС-1»).

Спектры поглощения синтезированных продуктов получены на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ компании «Экросхим», в качестве растворителя использовали дистиллированную воду, анализ спектров поглощения в видимой области проводился с использованием стеклянных кювет. Функциональный анализ выполнен методом НПВО на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 фирмы Perkin Elmer. Элементный анализ выполнен с использованием C,H,N-анализатора FLASH EA 1112, содержание лантана и хлора определялось трилометрией (индикатор – ксиленоловый оранжевый) [8] и аргентометрией [9] по общепринятым методикам.

С целью замедления окисления аскорбиновой кислоты предложен подход низкотемпературного синтеза (5°C).

Методика синтеза комплексного соединения аскорбиновой кислоты с хлоридом лантана (III). В химических стаканах приготовили 2 раствора – $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.85 г, 5 ммоль в 5 мл воды) и L-аскорбиновой кислоты (0.88 г, 5 ммоль в 5 мл воды). Перед смешиванием оба раствора охладили на ледяной бане до 5 °C, раствор с L-аскорбиновой кислотой довели до pH=7 0.1 М раствором KOH, после чего перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут при аналогичной температуре, добавили 10 мл холодного этанола для лучшего осаждения побочного продукта (KCl), после чего раствор отфильтровали, накрыли часовым стеклом и дали медленно нагреться до комнатной температуры. Целевой продукт выделяли из раствора на ротационном испарителе при температуре 40°C под вакуумом, концентрируя раствор и выливая его в чашку Петри для высушивания в эксикаторе над безводным CaCl_2 . Полученное соединение представляет собой белый порошок; при растворении аскорбата лантана (III) в воде наблюдается бледно-розовая окраска раствора. Выход – 83.32% (масса вещества 1.60 г). Вычислено, %: C 18.72; H 1.83; O 24.94; Cl 18.42; La 36.09. Найдено, %: C 18.91; H 1.96; O 24.90; Cl 18.21; La 36.02. Молярная масса 384.93 г/моль. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3321 (ν O–H), 1629 (ν C=O коорд.), 1589 (ν C=C), 1516 (δ OH), 1425 (ν C–O–La), 1100 (ν C–O), 791 (ν La–O). $\lambda_{\text{max}}=515$ нм. Схема синтеза:



Полученное соединение легко растворимо в воде, спиртах, ДМСО и ДМФА, плохо – в диэтиловом эфире, циклогексане и других неполярных растворителях [10].



Для определения константы нестойкости навеску комплекса в 100 мг растворили в 5 мл дистиллированной воды и перемешивали раствор в течение 3 часов с целью установления значения концентрации, максимально близкой к равновесной. Пересыщенный раствор был отфильтрован, получен насыщенный раствор комплексного соединения при комнатной температуре (в условиях эксперимента 18.6 °С – показание лабораторного термометра).

Основная часть

Комплекс имеет поглощение в видимой области (515 нм; зелено-голубая область спектра), раствор имеет бледно-розовую окраску (см. рис. 2).

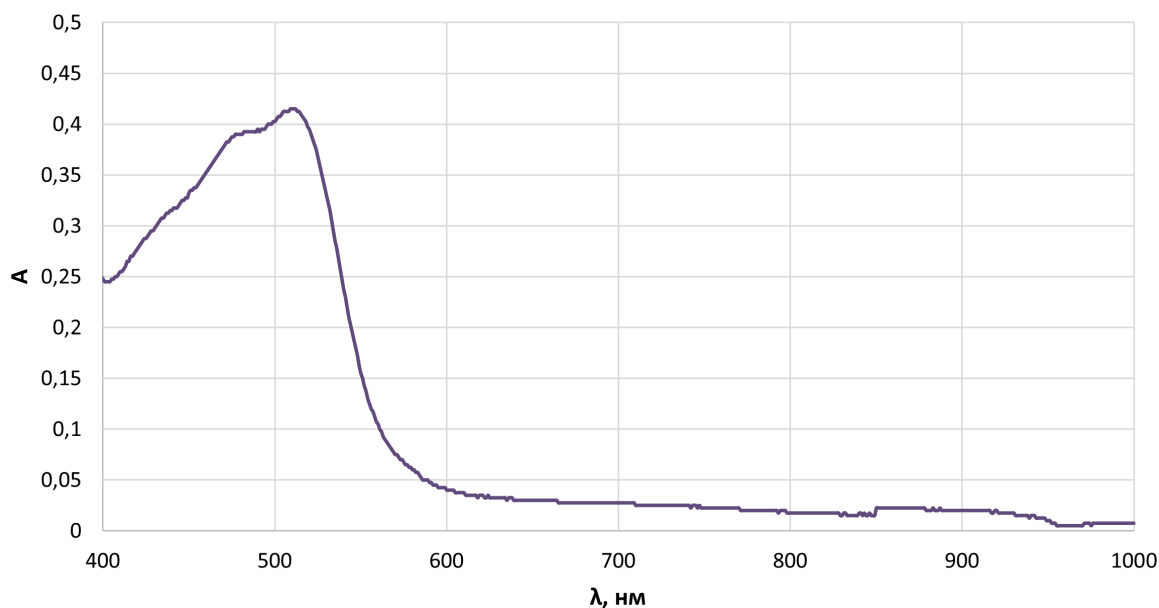


Рис. 2. Электронный спектр (раствор сравнения – дистиллированная вода) комплекса аскорбата лантана(III) ($\epsilon=401.11 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $C=1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$).

Появление полосы поглощения при 515 нм и розовой окраски обусловлено свойствами лиганда, т.к. лантан формально принадлежит к d-элементам и не проявляет *f-f* переходов, в отличие от остальных лантаноидов [11]. Поэтому мы предполагаем, что происходит перенос электрона с высшей занятой молекулярной орбитали аскорбат-аниона на низшую вакантную молекулярную орбиталь La^{3+} . Таким образом, энергия перехода соответствует видимой области спектра вследствие уменьшения энергетического зазора.

Также следует учитывать возможность частичного окисления и депротонирования аскорбат-аниона в водном растворе. Поэтому мы предполагаем возможность существования надмолекулярного ансамбля с подходящим геометрическим и донорно-акцепторным соответствием между дегидроаскорбат-анионом и аскорбатом лантана(III), имеющим следующее строение (см. рис. 3), соединённым водородными связями между гидроксильными и карбонильными группами, который также стабилизируется стэкинг-подобным эффектом между двумя плоскими лактонными кольцами.

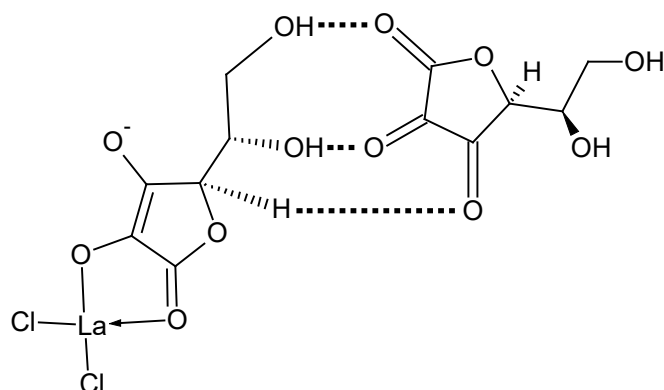


Рис. 3. Надмолекулярный ансамбль с дегидроаскорбат-анионом и аскорбатом лантана(III) (предполагаемая структура)

Полученный комплекс имеет высокий молярный коэффициент экстинкции: $\epsilon = 401.11 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что подтверждает измерение абсорбции при различных значениях концентрации (см. рис. 4, табл. 1).

Таблица 1. Определение молярного коэффициента экстинкции (ϵ) комплекса La(III) с аскорбиновой кислотой.

C, моль/л	A
$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.034
$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.053
$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.113
$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.165
$4.5 \cdot 10^{-4}$	0.176
$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.232
$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.299
$8.0 \cdot 10^{-4}$	0.310
$9.5 \cdot 10^{-4}$	0.365
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.410
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.601

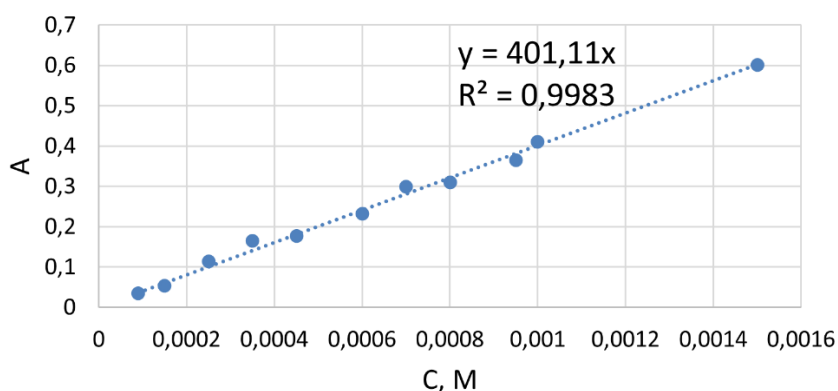


Рис. 4. Определение молярного коэффициента экстинкции (ϵ) комплекса La(III) с аскорбат-анионом по уравнению линейной регрессии.

Комплексообразование остатка аскорбиновой кислоты с лантаном (III) также доказано методом ИК-спектроскопии. На рис. 5 и 6 представлены колебательные спектры лиганда и координационного соединения.

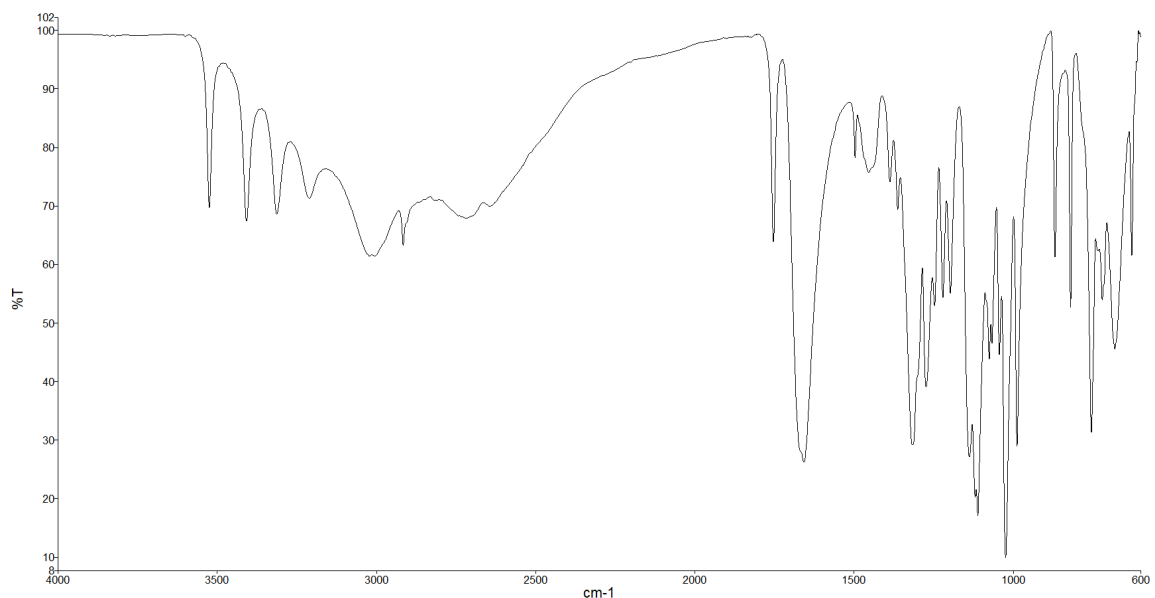


Рис. 5. ИК-спектр лиганда (аскорбиновой кислоты).

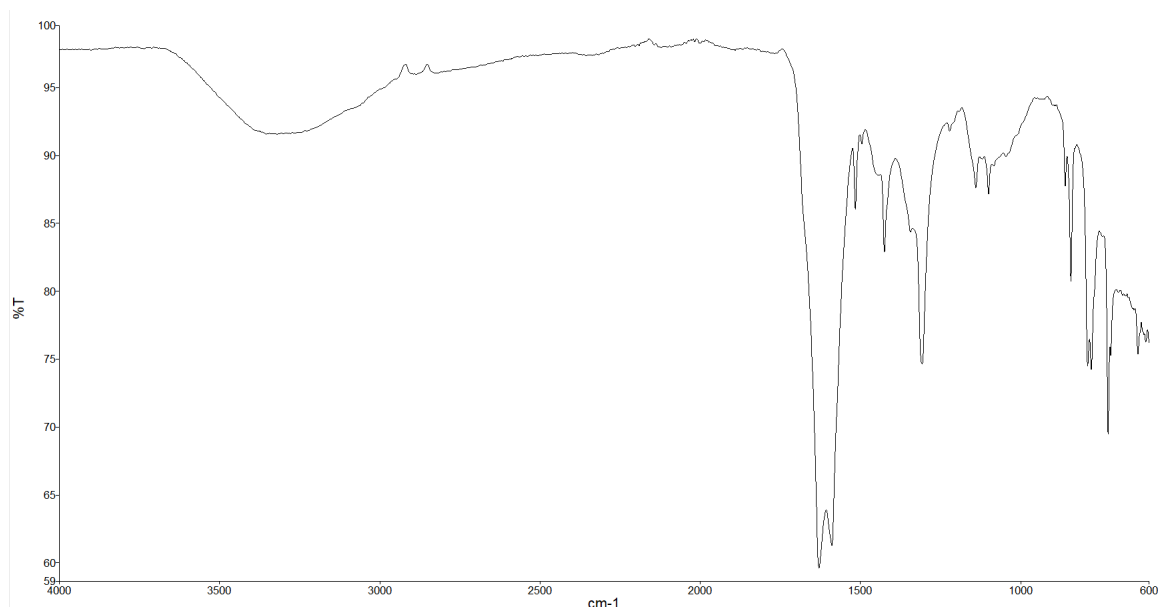


Рис. 6. ИК-спектр комплекса аскорбата La(III).

В ИК-спектре комплексного соединения наблюдаются структурные изменения в сравнении с лигандом. Так, наблюдается полное исчезновение полосы в 1753 см^{-1} , который соответствует группе $\text{C}=\text{O}$ лактонного кольца, при этом происходит делокализация электронной плотности, что часто наблюдается при комплексообразовании. Также происходит смещение полос двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в спектре комплекса на интервале волновых чисел $1630\text{--}1590\text{ см}^{-1}$. Образуется единая резонансная система, где кето-группы, вероятно, ослаблены под воздействием поля объёмного катиона La^{3+} . Интерес представляет и исчезновение четырёх острых пиков чистого лиганда в области $3524\text{--}3209\text{ см}^{-1}$, соответствующих гидроксогруппам [12], в то время как в спектре комплекса осталась одна широкая полоса при 3321 см^{-1} . Часть гидроксогрупп депротонировалась при связывании с лантаном, но не исключены и межмолекулярные водородные связи со стороны комплекса с дегидроаскорбатом,

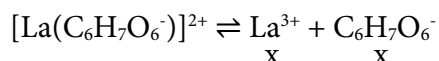


упомянутого ранее. Появление новых полос (843, 791 см^{-1}) характерно для металл-кислородных колебаний $\text{La}^{3+}\text{-O}$. Подробная сравнительная расшифровка пиков приведена в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительная расшифровка пиков ИК-спектров аскорбиновой кислоты и ее комплекса с La(III)

ν , см^{-1} (%T), лиганд	ν , см^{-1} (%T), комплекс	Интерпретация
3524.91 (69.79)	-	$\nu(\text{O-H})$, спиртовые (при C6; O6-H...O)
3408.16 (67.43)	-	$\nu(\text{O-H})$, водородные связи (при C5; O5-H...O)
3313.21 (68.68)	3321.62 (91.58)	$\nu(\text{O-H})$, енольный, O6-H...O
3209.77 (71.35)	-	$\nu(\text{O-H})$, O5-H...O
3022.48 (61.50)	-	$\nu(\text{C-H})$
2916.16 (63.30)	-	$\nu(\text{CH}_2)$, алифатические фрагменты
2718.22 (67.97)	-	$\nu(\text{O-H})$, димерный
1753.59 (63.91)	1629.75 (59.64)	$\nu(\text{C=O})$
1657.75 (26.25)	1589.53 (61.31)	$\nu(\text{C=O})$, енольный
1317.78 (29.20)	1307.73 (74.67)	$\nu(\text{C-O-C})$, лактонный
1138.45 (27.19)	1140.25 (87.64)	$\nu(\text{C-O})$, первичный спирт
1120.03 (20.30)	1100.59 (87.17)	$\nu(\text{C-O})$, енольный
-	825.09 (81.42); 795.40 (83.86)	$\text{La}^{3+}\text{-O}$

Спектрофотометрическим методом по графикам насыщенности определена константа нестойкости комплекса La(III) с аскорбиновой кислотой. При помощи элементного анализа установлено, что соотношение «металл : лиганд» = 1:1. Также известна брутто-формула исследуемого соединения. Внутренняя сфера комплекса, будучи труднорастворимым электролитом, диссоциирует согласно уравнению:



Выражение для произведения растворимости (ПР) имеет вид x^2 , по калибровочному графику на рис. 4 определена концентрация насыщенного раствора, которая составила $1.46 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$$K_{\text{нест}} = \text{ПР} = x^2 = (1.46 \cdot 10^{-3})^2 = 2.12 \cdot 10^{-6}$$

Рассмотрено влияние комплексообразования аскорбиновой кислоты с лантаном на биологическую активность. Анализ *in-silico* проведён с использованием онлайн-сервисов ProTox (<http://tox.charite.de/>) и PASS Online (<https://way2drug.com/PassOnline/predict.php>).

Как показывают данные таблиц 3-6, при координации аскорбиновой кислоты с ионом лантана(III) происходит существенная трансформация фармакологического профиля. Так, свободная аскорбиновая кислота является классическим антиоксидантом ($P_a=0.928$), вазопротектором ($P_a=0.948$), ловушкой активных форм кислорода ($P_a=0.889$) и противовоспалительным средством ($P_a=0.779$). Её механизм действия связан с ингибированием ключевых оксидоредуктаз, таких, как убихинол-цитохром-С-редуктаза ($P_a=0.881$) и глутатион-гидрогеназа ($P_a=0.830$). Также она стимулирует транскрипционные факторы, в том числе NF- κ B ($P_a=0.772$). Присутствуют и побочные эффекты, где высокой вероятностью проявления обладают диарея ($P_a=0.895$), тахикардия ($P_a=0.842$) и другие.

**Таблица 3.** Клиническая и фармакологическая активность аскорбиновой кислоты (PASS Online)

Вероятность присутствия биологической активности P_a	Вероятность отсутствия биологической активности P_i	Интерпретация
0.948	0.002	Вазопротектор
0.928	0.003	Антиоксидант
0.896	0.001	Ингибитор проколлаген-лизин-5-диоксигеназы
0.889	0.001	Поглотитель кислорода
0.881	0.009	Ингибитор убихинол-цитохром-С редуктазы
0.830	0.001	Ингибитор глутатиондегидрогеназы
0.779	0.008	Противовоспалительное средство
0.772	0.003	Стимулятор транскрипционного фактора NF- κ B

Таблица 4. Побочные эффекты аскорбиновой кислоты (PASS Online)

Вероятность присутствия биологической активности P_a	Вероятность отсутствия биологической активности P_i	Интерпретация
0.895	0.011	Диарея
0.842	0.011	Тахикардия
0.816	0.021	Нарушения сна
0.803	0.018	Афтозная язва
0.800	0.023	Дерматит
0.780	0.016	Нефротоксичность

Иной профиль наблюдается в случае аскорбата лантана(III) – таблицы 5, 6. Антиоксидантная активность практически исчезает, но резко усиливается ингибирование убихинол-цитохром-с-редуктазы ($P_a=0.956$) и появляется мощное ингибирование НАДФН-пероксидазы ($P_a=0.966$), отсутствовавшее у лиганда. Вазопротекторная активность сохраняется, но снижается до $P_a=0.835$. Появляются новые виды активности: ингибиторы декстраназы ($P_a=0.943$), леваназы ($P_a=0.930$), марганцевой пероксидазы ($P_a=0.919$) и клаваминатсинтазы ($P_a=0.909$). Комплекс приобретает осмотическое диуретическое действие ($P_a=0.819$) и потенциальную эффективность при лечении атеросклероза ($P_a=0.728$). Среди побочных эффектов первое место занимает метаболический ацидоз ($P_a=0.907$), присутствует гипергликемия ($P_a=0.804$), гематотоксичность ($P_a=0.748$), при этом нефротоксичность сохраняется ($P_a=0.757$), а желудочно-кишечная токсичность несколько снижается ($P_a=0.748$) в сравнении с исходным лигандом.

Таблица 5. Клиническая и фармакологическая активность аскорбата лантана (PASS Online)

Вероятность присутствия биологической активности P_a	Вероятность отсутствия биологической активности P_i	Интерпретация
0.966	0.001	Ингибитор пероксидазы NADPH
0.956	0.002	Ингибитор убихинол-цитохром-С-редуктазы
0.943	0.002	Ингибитор декстраназы
0.930	0.002	Ингибитор леваназы
0.909	0.001	Ингибитор клаваминат-синтазы
0.835	0.004	Вазопротектор
0.819	0.001	Осмотический диуретик

**Таблица 6.** Побочные эффекты аскорбата лантана (PASS Online)

Вероятность присутствия биологической активности P_a	Вероятность отсутствия биологической активности P_i	Интерпретация
0.907	0.006	Метаболический ацидоз
0.804	0.008	Гипергликемия
0.773	0.024	Гепатотоксичность
0.757	0.019	Нефротоксичность
0.763	0.028	Дерматит
0.748	0.035	Гематотоксичность
0.732	0.034	Афтозная язва

Более углублённый анализ возможных токсических эффектов комплекса лантана(III) с аскорбат-анионом проведён в ресурсе ProTox, в сгенерированном отчёте которого произведена оценка органной токсичности, взаимодействия с ядерными рецепторами и путями стресс-ответа, а также молекулярные иницирующие события и метаболизм. Так, в таблице 7 представлены данные активного кластера, который для комплекса лантана является узким: присутствуют 3 компонента.

Таблица 7. Прогноз токсикологических эффектов аскорбата лантана (ProTox)

Категория	Мишень / целевой показатель	Обозначение	Результат
Органная токсичность	Гепатотоксичность	hepatotoxicity	Неактивно с вероятностью 0.80
	Нейротоксичность	neurotoxicity	Неактивно с вероятностью 0.92
	Нефротоксичность	nephrotoxicity	Активно с вероятностью 0.74
	Дыхательная система	respiratory toxicity	Неактивно с вероятностью 0.62
	Кардиотоксичность	cardiotoxicity	Неактивно с вероятностью 0.62
Другие виды токсичности	Канцерогенность	carcinogenity	Неактивно с вероятностью 0.76
	Влияние на иммунитет	immunotoxicity	Неактивно с вероятностью 0.97
	Повреждение ДНК	mutagenicity	Неактивно с вероятностью 0.52
	Клеточная токсичность	cytotoxicity	Неактивно с вероятностью 0.65
	Проникновение через гематоэнцефалический барьер	bbb	Активно с вероятностью 0.89
	Токсичность для окружающей среды	ecotoxicity	Неактивно с вероятностью 0.68
	Клиническая токсичность (общая)	clinical toxicity	Неактивно с вероятностью 0.50
Первичные механизмы действия	Транстиретин	mie_ttr	Активно с вероятностью 0.65
	Ядерные рецепторы (CAR, PXR)	mie_car, mie_pxr	Неактивно с вероятностью 0.55
	Другие рецепторы / ферменты (ацетилхолинэстераза, натриевые каналы и др.)	mie_ache, mie_nis, mie_kar, mie_thr_alpha и др.	Неактивно с вероятностью 0.50-0.99

Среди них – связывание с транстиретином (mie_ttr, Active, $P=0.65$), проницаемость гематоэнцефалического барьера (bbb, Active, $P=0.89$) и нефротоксичность (nephro, Active, $P=0.74$). Связывание с транстиретином указывает на потенциальное нарушение



транспорта тиреоидных гормонов, что требует контроля тиреоидного статуса при доклинических исследованиях. Высокая проницаемость ГЭБ открывает возможность воздействия комплекса на центральную нервную систему, однако при отсутствии нейротоксичности ($P=0.92$ Inactive) этот риск минимален. Нефротоксичность является основным ограничением: учитывая полное отсутствие метаболизма через изоферменты CYP450, комплекс выводится почками в неизменном виде, что создаёт дополнительную нагрузку на почечную ткань.

Остальные токсикологические параметры в модели ProTox формируют обширный неактивный кластер, что свидетельствует об благоприятном профиле безопасности комплекса по большинству параметров. В частности, отсутствуют кардиотоксичность ($P=0.62$ Inactive), респираторная токсичность ($P=0.62$ Inactive), канцерогенность ($P=0.76$ Inactive), мутагенность ($P=0.52$ Inactive), иммунотоксичность ($P=0.97$ Inactive) и цитотоксичность ($P=0.65$ Inactive). Гепатотоксичность, согласно модели ProTox, оценивается как неактивный кластер с вероятностью 0.80, но, следует отметить расхождение с результатами виртуального скрининга в программе PASS Online ($P_a=0.773$, см. таблицу 6). Это свидетельствует о неоднозначности прогноза и необходимости проведения экспериментальных исследований *in vitro*, *in vivo* для окончательного заключения о влиянии комплекса на печень, в том числе и в долгосрочной перспективе.

Таким образом, токсикологический профиль комплекса характеризуется единичными идентифицированными рисками (нефротоксичность, связывание с транстиретином) при общем благоприятном фоне; прогноз в отношении гепатотоксичности требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Выводы

Разработан способ синтеза водорастворимого комплекса лантана(III) с аскорбиновой кислотой (выход составил 83%), индивидуальность соединения подтверждена методами ИК- и УФ-Вид спектроскопии. Спектральные характеристики: $\lambda_{\max}=515$ нм, 3321 (ν O–H), 1629 (ν C=O коорд.), 1589 (ν C=C), 1516 (δ OH), 1425 (ν C–O–La), 1100 (ν C–O), 791 (ν La–O). Результаты виртуального скрининга показали, что координация с La(III) существенно изменяет фармакологический профиль аскорбиновой кислоты: антиоксидантная активность уступает место выраженному ингибированию NADPH-пероксидазы и убихинол-цитохром-С-редуктазы. Комплекс проявляет вазопротекторные, осмотические диуретические свойства и потенциальную активность в отношении атеросклероза. Предсказана способность комплекса проникать через гематоэнцефалический барьер и связываться с транстиретином, что требует контроля тиреоидного статуса при дальнейших исследованиях. Прогнозируемый токсикологический профиль комплекса характеризуется благоприятным фоном по большинству параметров, однако выявленные риски нефротоксичности и неоднозначность прогноза гепатотоксичности нуждаются в обязательной экспериментальной проверке на этапе доклинических испытаний. Полученные данные создают предпосылки для направленного поиска биологически активных соединений на основе аскорбатов редкоземельных элементов с заданными свойствами.



Конфликт интересов

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

Список источников

1. Zümreoglu-Karan, B. The coordination chemistry of Vitamin C: An overview. *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250(17-18), 2295-2307. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.03.002
2. Tajmir-Riahi, H. A. Coordination chemistry of vitamin C. Part III. Interaction of L-ascorbic acid with Al (III), La (III), and Pb (II) ions. Evidence for metal chelate formation in the solid and aqueous solution. *Journ. Inorg. Biochem.*, 1991, 44(1), 39-45. DOI: 10.1016/0162-0134(91)80059-Q
3. Wadday, F. Y., Hussein A.A. Synthesis, Identification, Thermodynamic and Biological Studies of New Ligand Derivative from L-ascorbic acid and its Complexes with some Metal ions. *Res. J. Pharm.* 2022, 15(8), 3452-3458. DOI: 10.52711/0974-360X.2022.00578
4. Onyenze U., Otuokere I. E., Enogbe J. E. Synthesis, characterization and Antibacteria screening of Fe (II) mixed ligand complex of Ofloxacin with Ascorbic Acid. *Eu. J. Res. Rev.*, 2024, 1(2), 112-118. DOI: 10.5455/EJSRR.20240607014716
5. Tajmir-Riahi, H. A. Coordination chemistry of vitamin C. Part II. Interaction of L-ascorbic acid with Zn(II), Cd(II), Hg(II), and Mn(II) ions in the solid state and in aqueous solution. *Journ. Inorg. Biochem.*, 1991, 42(1), 47-55. DOI: 10.1016/0162-0134(91)80031-C
6. Hasegawa Y., Sugawara T., Choppin G. R. Thermodynamic parameters of complexation of lanthanoid (III) with ascorbic acid. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 143(2), 277-280. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83701-9
7. Bart, S. C. What is the “lanthanide contraction”? *Inorg. Chem.*, 2023, 62(9), 3713-3714. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00440
8. Tonosaki K., Otomo M. Spectrophotometric determination of cerium (III) and some rare earths with xylenol orange. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1962, 35(10), 1683-1686. DOI: 10.1246/bcsj.35.1683
9. Hammid, A. N. A., Tarmizi, A. H. A., Ramli, M. R., Kuntom, A., Chin, L. H. Method for the determination of total chloride content in edible oils. *J. Oil Palm Res.*, 2022, 34(4), 710-720. DOI: 10.21894/jopr.2022.0016
10. ОФС.1.2.1.0005.15 **Растворимость.** Государственная фармакопея Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: <https://pharmascopeia.regmed.ru/> (дата обращения: 02.06.2026)
11. Bolvin, H., Luu, M., Bünzli, J. C., Piguet, C. Hypersensitive f-f Transition Intensities of Lanthanide Trihalide Complexes. *Inorg. Chem.*, 2026, 65(5), 2969-2979. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c05213
12. Девис М., Остин Дж., Патридж Д. Витамин С. Химия и биохимия. М.: Мир. 1999. 176 с.

Поступила в редакцию 02.06.2026

Одобрена после рецензирования 29.06.2026

Принята к опубликованию 14.07.2026



Scientific article

UDC 547.791.8

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-113-122

SYNTHESIS OF UV ABSORBERS BASED ON N-(2-AMINOARYL)BENZOTRIAZOLE DERIVATIVES

**A.I. Khlopotinin¹, I.M. Chuvakova¹, I.V. Tikhonov¹,
Zh.V. Chirkova², R.S. Begunov¹**

Alexander Igorevich Khlopotinin, Candidate of Chemical Sciences, Chemical Engineer; **Irina Mikhailovna Chuvakova**, Student; **Ivan Viktorovich Tikhonov**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Zhanna Vyacheslavovna Chirkova**, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **Roman Sergeevich Begunov**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor.

¹P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya St., 14, Yaroslavl, Russia, 150003; begunov@bio.uniyar.ac.ru

²Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; chirkovazhv@ystu.ru

Keywords:

UV absorbers,
N-(2-aminoaryl)benzotriazoles,
S_NAr reaction, reduction,
UV spectra, wavelength range
280–200 nm, 315–280 nm and
400–315 nm, quantum chemical
modeling

Abstract. Through the aromatic nucleophilic substitution and reduction reactions, we obtain mixtures of 1-(2-NH₂-4-CF₃-phenyl)-1H- and 2-(2-NH₂-4-CF₃-phenyl)-2H-benzotriazoles, containing 1- and 2-substituted isomers in various ratios. The UV absorption intensity of these amino compound mixtures was studied. All mixtures of aminobenzotriazole derivatives had absorption in the ranges of 280–200 nm, 315–280 nm, and 400–315 nm. An increase in the content of the 2-substituted isomer in the mixture resulted in their higher ability to absorb UVA and UVB radiation. When the 1-substituted derivative predominated in the mixture, UVC radiation was absorbed more intensely. The most promising mixture was found to be one containing the 1- and 2-substituted isomers in a ratio of 1 : 0.49. It exhibited continuous and significant absorption over the entire studied UV spectral range. Quantum chemical calculations showed the hypsochromic shift of the absorption maxima in the UV spectrum of the 1-substituted isomer is due to steric hindrance. It makes the molecule substantially non-planar and disrupts the conjugation between the benzotriazole and aniline moieties. It increases both the energy gap between the HOMO and LUMO and in the energy of electronic transitions.

For citation:

Khlopotinin A.I., Chuvakova I.M., Tikhonov I.V., Chirkova Zh.V., Begunov R.S. Synthesis of UV absorbers based on N-(2-aminoaryl)benzotriazole derivatives // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 113-122. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

Polymer materials can be subjected to various adverse physicochemical effects during various operations. Indeed, UV radiation causes polymer degradation. Therefore, it is of



particular importance [1–3]. Various light stabilizers are used to prevent photodegradation. Among them, UV absorbers have the widest application [4–7].

As such additives, various alkyl derivatives of 2-(2*H*-benzotriazol-2-yl)phenol [8–13] or *ortho*-hydroxybenzophenones [14, 15] are most commonly used (Fig. 1).

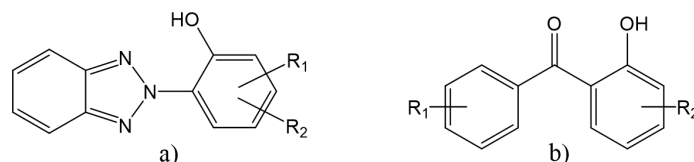
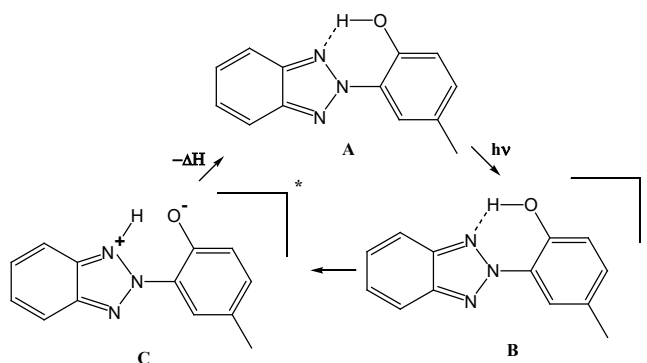


Fig. 1. Most common UV absorbers: a) derivatives of 2-(2*H*-benzotriazol-2-yl)phenol (Tinuvins), b) derivatives of 2-hydroxybenzophenone

The mechanism of action of UV absorbers is based on the ability of molecules to transit from the ground electronic state (**A**) to an excited state (**B**) [16]. It is characteristic of 2-(2*H*-benzotriazol-2-yl)phenols (Scheme 1). The excited singlet state (**B**) relaxes within ~100 fs via adiabatic proton transfer to the nitrogen of the triazole ring, resulting in the formation of a proton-transfer tautomer (**C**). Then it returns to the ground state (**A**) with the release of thermal energy.



Scheme 1

Photostabilizers containing a phenolic fragment have a number of drawbacks, such as low efficiency in preventing long-term oxidative degradation and leachability.

Ortho-benzotriazole derivatives of aniline should have a similar mechanism of UV absorption and conversion. The presence of an amino group in the *ortho* position to the benzotriazole ring enables the formation of an intramolecular hydrogen bond between the amine proton and the nitrogen atom of the benzotriazole [17]. The main effect of such an intramolecular hydrogen bond is a multiple increase in the rate of internal conversion in the singlet state (at 300 K). As a result, most of the photoexcitation energy is dissipated thermally in the singlet system. The resulting reduction in the lifetime of the excited singlet state decreases the yield of the photoreaction and fluorescence. The rate constant of the photochemical reaction remains unchanged [17].

Previously, we developed a method for the joint synthesis and separation of 1-(2-aminoaryl)-1*H*- and 2-(2-aminoaryl)-2*H*-benzotriazoles. Their ability to absorb UV radiation was studied [18]. As a result, 1-(2-aminoaryl)-1*H*-benzotriazoles absorbed ultraviolet C more efficiently, while 2-(2-aminoaryl)-2*H*-benzotriazoles absorbed ultraviolet B and A. In terms of the ability to absorb UVC rays, 1-(2-aminoaryl)-1*H*-benzotriazoles outperformed



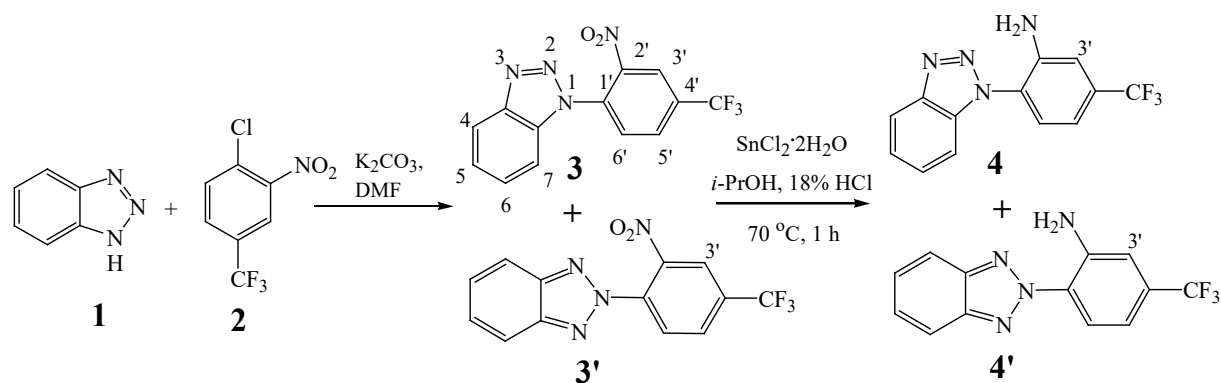
the commercial light stabilizer Tinuvin P (2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole). 2-(2-Aminoaryl)-2*H*-benzotriazoles were more efficient UV absorbers than Tinuvin P in the mid-wavelength region of the UV spectrum. In terms of the ability to absorb UVA rays, 2-aminoaryl-substituted benzotriazoles demonstrated results comparable to Tinuvin P.

Main body

According to our previous studies, mixtures of 1-(2-NH₂-4-CF₃-phenyl)-1*H*- (4) and 2-(2-NH₂-4-CF₃-phenyl)-2*H*-benzotriazole (4') contain the 1- and 2-substituted isomers in various ratios were obtained; the intensity of their UV absorption was studied.

The purpose of this study is to evaluate the effectiveness of using mixtures of UV absorbers compared to individual N-(2-aminoaryl)benzotriazole derivatives. The use of mixtures will allow ones to avoid the complex and labor-intensive stage of isomer separation, and eliminate losses during their isolation.

Mixtures of isomeric amines 4 and 4' were obtained via the aromatic nucleophilic substitution reaction of 1*H*-benzotriazole (1) with 2-nitro-4-(trifluoromethyl)-1-chlorobenzene (2), followed by reduction of the isomeric nitro compounds 3 and 3' (Scheme 2).



Scheme 2

To synthesize mixtures containing the nitro products 3 and 3' in various ratios, the S_NAr reaction was conducted in DMF in the presence of K₂CO₃ at different temperatures (Table 1).

Table 1. Effect of temperature on the ratio of 3 and 3' formed during the S_NAr reaction of 1*H*-benzotriazole (1) with 2-nitro-4-(trifluoromethyl)-1-chlorobenzene (2)

Nº	Temperature, °C	Reaction time, h	Total yield, %	Ratio* 3 to 3'
1	40	6	92	1 : 0.50
2	50	5	94	1 : 0.46
3	60	4	93	1 : 0.37
4	70	2	95	1 : 0.32
5	80	1.5	97	1 : 0.26

* according to ¹H NMR spectroscopy

Fig. 2 shows a fragment of the ¹H NMR spectrum of a mixture of nitro products 3 and 3' obtained at 40 °C. The ratio of products 3 and 3' was determined as the ratio of the integrated peak areas of the proton signals of 1-(2-nitroaryl)- and 2-(2-nitroaryl)benzotriazoles. The signal of the least shielded proton H^{3'} of the N-aryl fragment was chosen as the characteristic one.

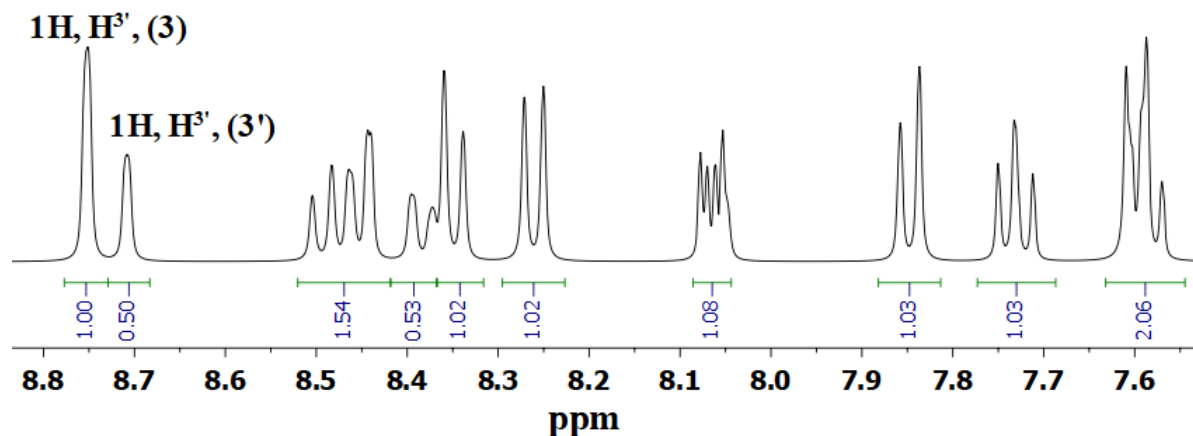


Fig. 2. Fragment of the ^1H NMR spectrum of a mixture of nitro products **3** and **3'** ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reaction, 40°C)

The ^1H NMR spectra of 1-[2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*- (**3**) and 2-[2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-2*H*-benzotriazole (**3'**), of 1-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*- (**4**), and 2-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-2*H*-benzotriazole (**4'**), isolated in individual form, are given in [19] and in the Electronic supplementary materials of the article [18].

For the preparation of the mixture of 1-(2- NH_2 -4- CF_3 -phenyl)-1*H*- and 2-(2- NH_2 -4- CF_3 -phenyl)-2*H*-benzotriazoles (**4** and **4'**), we used the conditions previously proposed for the efficient reduction of mono- and polynitroaromatic compounds of various structures: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acidic aqueous-alcoholic medium [20–23].

The reduction reaction was conducted for 1 h by adding a solution of the reducing agent in 18% HCl to a solution of the mixture of nitro compounds **3** and **3'** in propan-2-ol at 70°C (Scheme 2). According to ^1H NMR spectroscopy data (Fig. 3, Table 2), the content of amino products **4** and **4'** in the reaction mass was approximately the same as the ratio of the starting nitro compounds **3** and **3'** (Fig. 2) in the mixture being reduced.

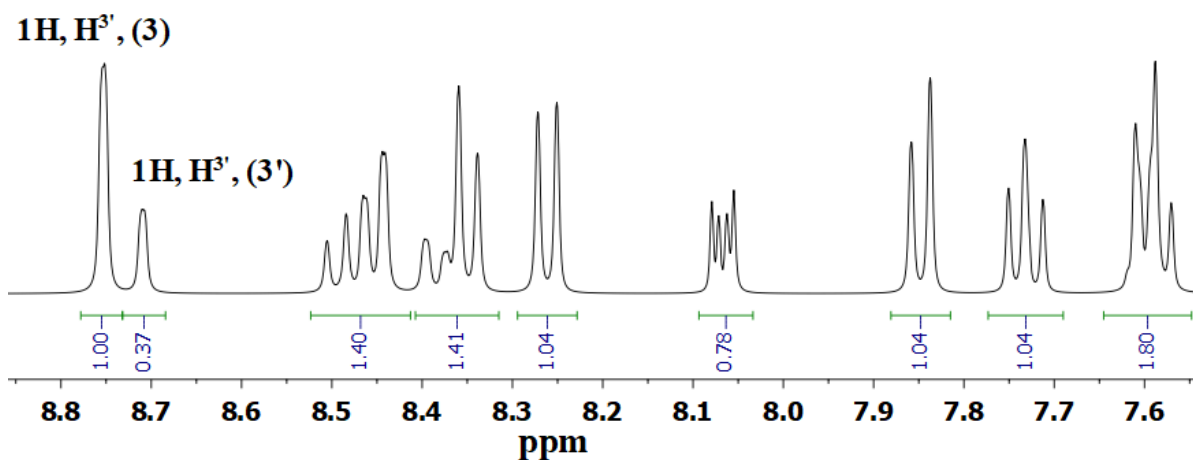


Fig. 3. Fragment of the ^1H NMR spectrum of a mixture of amino products **4** and **4'** from the reduction reaction of a mixture of nitro compounds **3** and **3'**

**Table 2.** Total yield and ratio of amino compounds **4** and **4'** in the mixture obtained by reduction of a mixture of nitro compounds **3** and **3'**

Nº	Mixture 3 and 3' , obtained by temperature, °C	Total yield 4 and 4' , %	Ratio* 4 to 4'
1	40	98	1 : 0.49 (mixture A)
2	50	97	1 : 0.44 (mixture B)
3	60	98	1: 0.35 (mixture C)
4	70	99	1: 0.31 (mixture G)
5	80	98	1 : 0.23 (mixture D)

* according to ¹H NMR spectroscopy

To assess the prospects of using the obtained mixtures of aminobenzotriazole derivatives **4** and **4'** as UV absorbers, electronic absorption spectra were recorded in the region of 200–400 nm. For comparison, 1-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-benzotriazole (**4**) and 2-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-2*H*-benzotriazole (**4'**), isolated in individual form, were used. Table 3 gives the values of the molar extinction coefficients corresponding to the absorption maxima in the short-, medium-, and long-wavelength regions of the UV spectrum of compounds **4** and **4'** and their mixtures.

Table 3. Intensity of UV radiation absorption by 1-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-1*H*-benzotriazole (**4**), 2-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-2*H*-benzotriazole (**4'**), and their mixtures

λ (nm)	ε, l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹						
	Mixture A	Mixture B	Mixture C	Mixture G	Mixture D	4	4'
280-200	32896	33219	35720	40452	42221	43590	29274
315-280	17035	15481	13379	10259	9792	6422	15213
400-315	11033	10865	9140	7893	4874	-	12817

Table 3 shows the mixtures **A–D** of aminobenzotriazole derivatives **4** and **4'** exhibiting absorption in the ranges of 280–200 nm, 315–280 nm, and 400–315 nm. With an increase in the content of the 2-substituted isomer **4'** in the mixture, the ability to absorb UVA and UVB radiation increased. When the 1-substituted derivative **4** predominated in the mixture, UVC radiation was absorbed more intensely. Mixtures **A** and **B**, compared with the individual amino compounds **4** and **4'**, absorbed mid-wavelength UV radiation more intensely. Mixture **A** of aminobenzotriazole derivatives **4** and **4'** had continuous intense absorption over the entire studied UV spectral range. For this reason, we recommend to use as a light stabilizer for polymer materials in structures operated in different layers of the atmosphere, for example in weather balloons and other aircraft. If we compare the prospects of using the obtained mixtures of aminobenzotriazole derivatives **4** and **4'** as UV absorbers with the individual compounds **4** and **4'**, the use of mixture **A**, containing 1- and 2-(2-aminoaryl)-substituted benzotriazoles in a ratio of 1:0.49, is more economically beneficial. It had an intensity of absorption of mid- and long-wavelength UV radiation reaching the Earth's surface and triggering photo-oxidative degradation of polymers similar to that of the individual substance **4'**. At the same time, it is significantly easier to obtain than the 2-(2-aminoaryl)-2*H*-benzotriazole.

The experimental electronic absorption spectra of the individual compounds **4** and **4'** were compared (Fig. 4). In the near-UV region, a hypsochromic shift of ~40 nm is observed for



isomer **4** compared to isomer **4'**, accompanied by a hypochromic effect (a decrease in ϵ at the maximum by approximately a factor of 2). It indicates an increase in the energy of the electronic transition in amino derivative **4**.

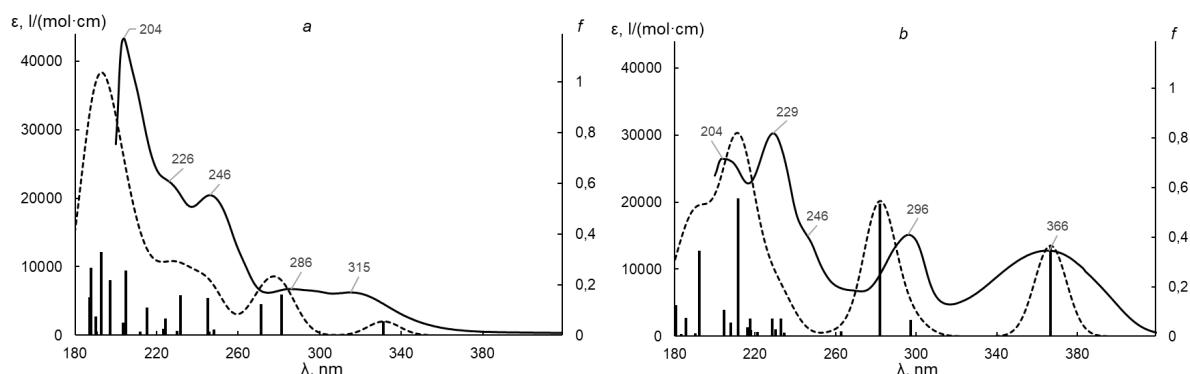


Fig. 4. Experimental (—) and calculated (---) electronic absorption spectra of **4** (a) and **4'** (b). Vertical lines are electronic transitions calculated by the TD-DFT method.

To explain this effect, quantum chemical modeling of the molecular geometry, frontier molecular orbitals, and electronic absorption spectra of these substances was conducted. The quantum chemical calculations were performed using the ORCA software package, version 5.0.4 [24]. The structure of molecule **4'** is close to planar: the torsion angle between the benzimidazole and aniline fragments is 28° . It provides a high degree of conjugation between these fragments. At the same time, in the structure of **4**, the torsion angle is 56° . It is due to the mutual repulsion of spatially close hydrogen atoms at positions 7 and 6'. As a result, the conjugation between the benzimidazole and aniline fragments is disrupted, and the energy gap between the HOMO and LUMO increases: 4.39 eV for **4** and 3.88 eV for **4'**. The disruption of conjugation can be clearly traced from the shape of the frontier molecular orbitals (Fig. 5).

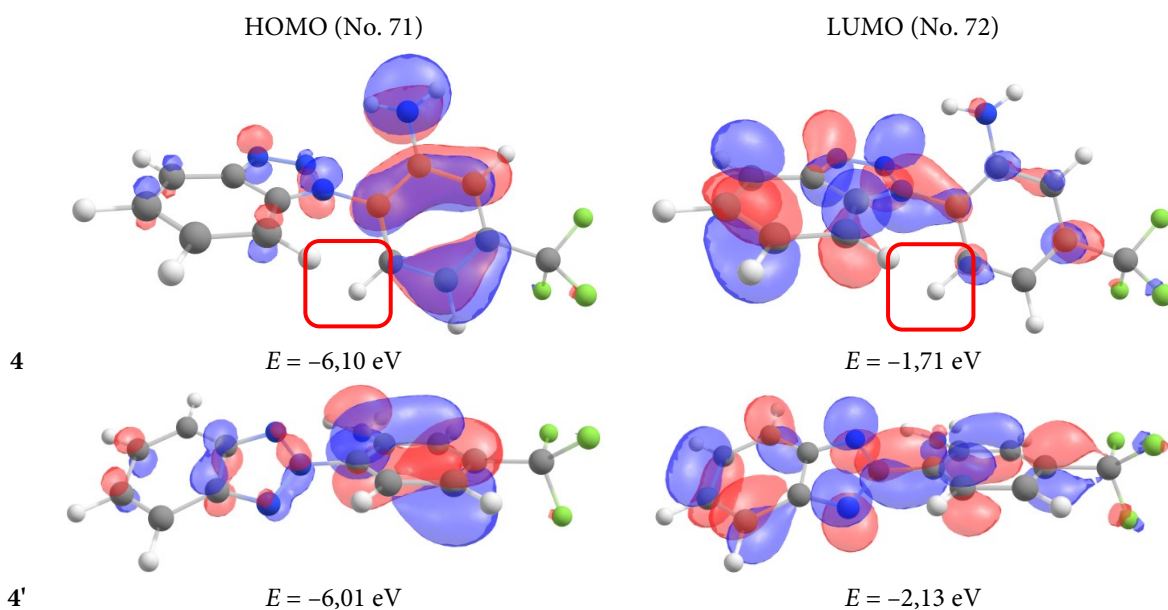


Fig. 5. View of the frontier molecular orbitals of compounds **4** and **4'**. The red frame highlights the spatially close hydrogen atoms at positions 7 and 6' in compound **4**.



The HOMOs in both molecules are predominantly localized on the aniline fragment. The contribution of the benzotriazole fragment to the HOMO is insignificant, but in **4'** it is higher due to the more planar structure. Consequently, the HOMO energy in **4'** is 0.09 eV higher than in **4** due to the greater degree of conjugation. At the same time, the LUMO of molecule **4'** is strongly delocalized; in **4** the LUMO is substantially localized on the benzotriazole fragment. The disruption of conjugation in the LUMO of the non-planar structure **4** significantly increases its energy (by 0.42 eV). It is the main reason for the higher energy of the electronic transition and the hypsochromic shift in the near-UV region of the spectrum for molecule **4**.

The electronic absorption spectra calculated by the TD-DFT method agree with the experimental ones (Fig. 4). The calculated spectra were constructed using the Chemcraft program (see the experimental section). Despite certain discrepancies in the positions of the calculated and experimental absorption maxima of 10–15 nm, the calculated spectra reproduce the main regularities of the experimental spectra:

- the position of the main absorption maxima, including unresolved peaks (226 nm for **4** and 246 nm for **4'**);
- the hypsochromic shift of the absorption maxima for **4** compared to **4'**;
- the relative intensity of the absorption maxima (rather high in the UV-A and UV-B regions for **4'** and low for **4**).

Thus, quantum chemical modeling is a good tool for predicting electronic absorption spectra and estimating the expected intensity of the absorption capacity of synthesized light stabilizers.

To provide further evidence for the influence of conformational effects, quantum chemical modeling of the planar structure of **4** was conducted (the torsion angle between the benzimidazole and aniline fragments was forcibly set to 0°). In the LUMO of the resulting structure, as in **4'**, a high degree of conjugation between the benzotriazole and aniline fragments is observed. The energy gap between the HOMO and LUMO for the planar structure of **4** is 3.89 eV, i.e., comparable to the non-planar structure of **4**. Despite this, the calculated value of the first absorption maximum for the planar structure of **4** is 360 nm (transition energy 3.44 eV), i.e., close to that for structure **4'**. Apparently, it is explained by the greater relaxation of the molecular orbitals upon formation of the first electronically excited state for the planar structure of **4**. Thus, if molecule **4** had a planar structure, it would absorb in approximately the same regions as structure **4'**. However, steric repulsion between the hydrogen atoms at positions 7 and 6' makes the planar structure of **4** energetically unfavorable by 24.7 kJ/mol compared to the non-planar one, which confirms the decisive role of steric factors in the position of the absorption maxima.

Experimental part

NMR spectra were recorded on a Bruker DRX-400 for DMSO-*d*₆ solutions. The remaining solvent proton signals in ¹H NMR (δ 2.5 ppm) were used as the reference for the chemical shift counts.

**Procedure for the simultaneous synthesis of 1-[2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-1H- (3) and 2-[2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-2H-benzotriazole (3')**

To obtain a mixture of isomers 3/3' in various ratios, the reaction mass containing 0.044 mol of 1H-benzotriazole (1), 0.063 mol of anhydrous K₂CO₃, and 0.042 mol of 2-nitro-4-(trifluoromethyl)-1-chlorobenzene (2) was heated in DMF (1) at 40 °C for 6 h, (2) at 50 °C for 5 h, (3) at 60 °C for 4 h, (4) at 70 °C for 4 h, and (5) at 80 °C for 1.5 h. The reaction mass was then cooled and poured into water. We filtered off the residue, then washed it several times with water and dried. The resulting mixture was dissolved in acetone and separated from mechanical impurities. After evaporation of the acetone, mixtures of isomeric nitro products were obtained with a total yield of 92–97%.

Procedure for the simultaneous synthesis of 1-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-1H- (4) and 2-[2-amino-4-(trifluoromethyl)phenyl]-2H-benzotriazole (4')

A solution of 0.133 mol of SnCl₂·2H₂O in 50 mL of 18% HCl was added with stirring to a solution of 0.038 mol of a mixture of isomers 3 and 3' in 100 mL of *i*-PrOH at 70 °C. After 0.5 h, the *i*-PrOH was evaporated. The reaction mass was then cooled, treated with NH₄OH to pH = 8, and extracted with hot chloroform (Σ = 250 mL). After evaporation of the chloroform, a dry mixture of isomeric amino products 4 and 4' was obtained.

Procedure for preparing solutions of the studied samples for UV spectroscopy.

A weighed portion of the sample (0.005–0.007 g) was dissolved in 25 mL of propan-2-ol. Then 0.2 mL of the resulting solution was diluted with 10 mL of propan-2-ol.

Procedure for recording spectra on a Perkin Elmer Lambda 35 spectrophotometer.

Isopropanol was placed in one cuvette. To compensate for impurity absorption peaks in the alcohol, a calibration spectrum was recorded. The spectra of the studied samples were then recorded.

The molar extinction coefficients were calculated using the formula: $\epsilon = D/(C \cdot l)$, where *D* is the optical density, *C* is the concentration of the solution, and *l* is the cuvette path length (*l* = 1 cm).

Procedure for quantum chemical calculations

The quantum chemical calculations were performed using the ORCA software package, version 5.0.4 [24]. Geometry optimization of the isomers was provided using the r²SCAN-3c method [25] with calculation of vibrational frequencies to confirm a minimum on the potential energy surface reached. For geometry optimization, a single-point calculation and calculation of electronic transitions were performed using time-dependent density functional theory (TD-DFT) [26] with the hybrid functional B3LYP [27] and the def2-TZVP basis set [28]. Twenty low-lying singlet excited states were calculated. The D3 dispersion correction according to Grimme [29] was considered for the correct description of non-valent interactions. The influence of the medium (propan-2-ol) was taken into account within the framework of the conductor-like polarizable continuum model CPCM [30]. Visualization of structures, molecular orbitals, and calculated electronic absorption spectra was performed using the Chemcraft program [31]. The profile of the spectrum curves was constructed using a Gaussian distribution function (line half-width 18 nm).



Conflict of interest

The authors declare that there are no conflicts of interest to report in this paper.

References

1. Lu T., Solis-Ramos E., Yi Y., Kumosa M. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Pol. Deg. and Stab.*, 2018, 154, 203-210. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004.
2. Wypych G. Handbook of UV degradation and stabilization. Elsevier, 2020, 518 p. URL: www.sciencedirect.com/book/9781927885574/handbook-of-uv-degradation-and-stabilization.
3. Rabek J. F. Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods. Springer Science & Business Media, 2012, 664 p. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-011-1274-1>.
4. Bisht P., Pandey K.K., Barshilia H.C. Photostable transparent wood composite functionalized with an UV-absorber. *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, 189, Article 109600. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109600.
5. Cormack P.A.G., Erdemli O.C., Sankey S.W. Polymerizable UV absorbers for the UV stabilization of polyesters. I. Design, synthesis and polymerization of a library of UV absorbing monomers. *Arkivoc*, 2021, 6, 148-173. DOI: 10.24820/ark.5550190.p011.575.
6. Zhang Y., Naebe M. Lignin: A review on structure, properties, and applications as a light-colored UV absorber. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9(4), 1427-1442. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06998.
7. El-Hiti G.A., Ahmed D.S., Yousif E., Al-Khazrajy O.S., Abdallah M., Alanazi S.A. Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation. *Polymers*, 2021, 14(1), 20. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14010020>.
8. Lefedova O.V., Nemtzeva M.P. Liquid-phase hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene on skeletal nickel to obtain a photo-stabilizing composition. *ChemChemTech*, 2025, 68(9), 106-114. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.7267.
9. Lefedova O.V., Nemtseva M.P. 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole and Its Hydrogenation Products in Polystyrene Stabilization. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2012, 85(7), 1128-1132. DOI: 10.1134/S1070427212070245
10. Cui Z., Li X., Wang X., Pei K., Chen W. Structure and properties of N-heterocycle-containing benzotriazoles as UV absorbers. *J. Mol. Struct.*, 2013, 1054, 94-99. DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.09.045.
11. Pijeu S., Foster D., Hohenstein E.G. Excited-state dynamics of a benzotriazole photostabilizer: 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole. *J. Phys. Chem. A.*, 2017, 121(34), 6377-6387. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b04504.
12. Kim S., Hwang T.G., Namgoong J.W., Kim H.M., Kim P.J. Effect of linker moiety on linear dimeric benzotriazole derivatives as highly stable UV absorber for transparent polyimide film. *Dyes Pigm.*, 2020, 180, Article 108469. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108469.
13. Naumov S., Herzog B., Abel B. Spectra and photorelaxation of hydroxyphenyl-benzotriazole-type UV absorbers: From monomers to nanoparticles. *J. Phys. Chem. A.*, 2020, 124(4), 625-632. DOI: 10.1021/acs.jpca.9b09883.
14. Wu F., Tan S., Fang Z., Deng J., He Z., Huang C., Au C., Yi B. Substituent Effects on the Ultraviolet Absorption Properties of 2,4-Dihydroxy Dibenzophenone. *Molecules*, 2022, 27(23), Article 8169. DOI: 10.3390/molecules27238169
15. Huang Z., Ding A., Guo H., Lu G., Huang X. Construction of nontoxic polymeric UV-absorber with great resistance to UV-photoaging. *Sc. Rep.*, 2016, 6(1), 1-12. DOI: 10.1038/srep25508.
16. Pospíšil J., Nešpurek S. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25(9), P. 1261-1335 DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00029-0.
17. Merrill J.R., Bennett R.G. Influence of Intramolecular Hydrogen Bonding on Electronic De-excitation in Amidophenylbenzotriazoles. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(4), 1410-1414. DOI: 10.1063/1.1696934.
18. Begunov R.S., Khlopotinin A.I., Lobanova L.V., Vorontsov S.M., Savina L.I., Danilova A.S. New UV absorbers based on N-(2-aminoaryl)benzotriazoles. *ChemChemTech*, 2024, 67(11), 86-94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7070.



19. **Khlopotinin A.I.** Sintez, funkcionalizacija i svojstva N-(2-aminoaril)benzotriazolov, dis. kand. him. nauk. M., 2026, 137 s. (in Russian).
20. **Begunov R.S., Orlov V.Yu., Kopeikin V.V.** Vliyanie prirody rastvoritelya na orientatsiyu monovosstanovleniya odnozameshchennykh 2,4-dinitrobenzolov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1998, 41(5), 9-11 (in Russian)
21. **Rusanov A.L., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Begunov R.S., Yakovleva Y.S.** Benzophenone-type unsymmetrical substituted aromatic diamines and organosoluble polyimides therefrom. *High Perform. Polym.*, 2009, 21(6), 729-743. DOI: 10.1177/0954008308099187
22. **Begunov R.S., Valyaeva A.N., Bashkirova A.A., Belomoina N.M., Bulycheva E.G.** An effective synthesis of polynuclear tetraamines, monomers for polyheteroarylenes. *Russ. Chem. Bull.*, 2018, 67(6), 1072-1077. DOI: 10.1007/s11172-018-2182-8
23. **Bogdanova D.M., Savina L.I., Begunov R.S.** Synthesis and functionalization of pyrido[1,2-a]benzimidazole amino derivatives. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2022, 3(4), 80-87 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022-3-4> (accessed 23.07.2026)
24. **Neese F.** Software update: The ORCA program system –Version 5.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2022, 12(5), e1606. DOI: 10.1002/wcms.1606
25. **Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J.-M.** r²SCAN-3c: A “Swiss army knife” composite electronic-structure method. *J. Chem. Phys.*, 2021, 154(6), 064103. DOI: 10.1063/5.0040021
26. **Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J.** Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(45), 11623-11627. DOI: 10.1021/j100096a001
27. **Lee C., Yang W., Parr R.G.** Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.*, 1988, 37(2), 785-789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
28. **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
29. **Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.** A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132(15), 154104. DOI: 10.1063/1.3382344
30. **Barone V., Cossi M.** Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. A.*, 1998, 102(11), 1995-2001. DOI: 10.1021/jp9716997
31. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. <https://www.chemcraftprog.com>

Received 08.06.2026

Approved after reviewing 01.07.2026

Accepted 12.08.2026



Scientific article

UDC 547.793, 547.313

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-123-133

SYNTHESIS, ANTIOXIDANT ACTIVITY, AND SPECTRAL CHARACTERIZATION OF (E)-3-ARYL-5-(ARYLETHENYL) - 1,2,4-OXADIAZOLES

A.V. Migalkina¹, I.K. Proskurina¹, E.A. Vasilyeva^{1,2}, A.A. Shetnev^{1,3},
M.V. Tarasenko^{1,3}, L.A. Komshina¹, Zh.V. Chirkova⁴

Anastasia Vladimirovna Migalkina, Student; Irina Konstantinovna Proskurina, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor; Elena Andreevna Vasilyeva, Post-graduate Student, Senior Lecturer; Anton Andreevich Shetnev, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Marina Vladimirovna Tarasenko, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher; Lyudmila Aleksandrovna Komshina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Zhanna Vyacheslavovna Chirkova, Doctor of Chemical Sciences, Professor

¹ Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky, 150000, Russia, Yaroslavl, Respublikanskaya Street, 108/1; a.shetnev@list.ru

² Russian State University named after A.N. Kosygin (Technology. Design. Art), Russia, 119071, Moscow, Malaya Kaluzhskaya St., 1

³ Yaroslavl State Medical University of the Ministry of Health of Russia, 150000, Yaroslavl, Russia. Yaroslavl, Revolutsionnaya str., 5

⁴ Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; chirkovazhv@ystu.ru

Keywords:
oxadiazole, olefin,
Wittig reaction,
antioxidant activity

Abstract. The article discusses the synthesis and characterization of 5-(alkenyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles. The synthesis scheme includes two steps: preparation of the triphenylphosphonium chloride and its subsequent condensation with aldehydes. The synthesis conditions for the target products were improved by replacing the base. It increases their yields and allows previously synthetically inaccessible compounds obtaining. The ¹H NMR spectra of the products contain doublets characteristic of double-bond protons with a coupling constant J = 16.1–16.4 Hz, indicating the E-configuration of the obtained compounds. Fluorescent and antioxidant properties were found for compounds containing electron-donating substituents.

For citation:

Migalkina A.V., Proskurina I.K., Vasilyeva E.A., Shetnev A.A., Tarasenko M.V., Chirkova Zh.V. Synthesis, antioxidant activity, and spectral characterization of (E)-3-aryl-5-(arylethenyl) - 1,2,4-oxadiazoles // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 123-133. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

The Wittig reaction is a method for the synthesis of alkenes consisting in the interaction of aldehydes or ketones with phosphorus ylides. The advantages of this transformation include regioselectivity, relatively mild reaction conditions, and the availability of the starting reagents [1]. Of great interest for medicinal chemistry is the synthesis of heterocyclic systems containing an

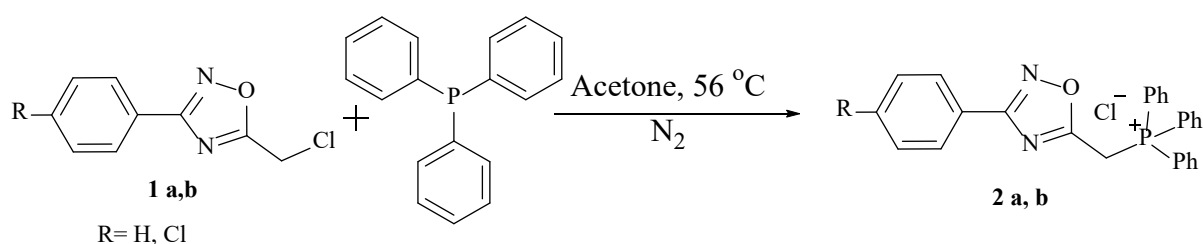


alkenyl fragment. These compounds exhibit antitumor, antiviral, and antiparasitic biological activity [2–4]. In addition, the alkenyl fragment is a convenient substance for further chemical modifications – addition and cyclization reactions. It provides the construction of new carbo- and heterocyclic systems [5, 6].

Nitrogen-containing heterocyclic compounds play a particularly important role in medicinal chemistry. According to statistical data for 2013–2023, 82% of 321 FDA-approved drugs were synthesized on the basis of heterocycles containing a nitrogen atom [7]. 1,2,4-Oxadiazoles are the structures widely used in drug design due to their diverse biological activity [8–13]. In this regard, the synthesis of olefins containing a 1,2,4-oxadiazole fragment is an urgent task of organic synthesis.

Results and discussions

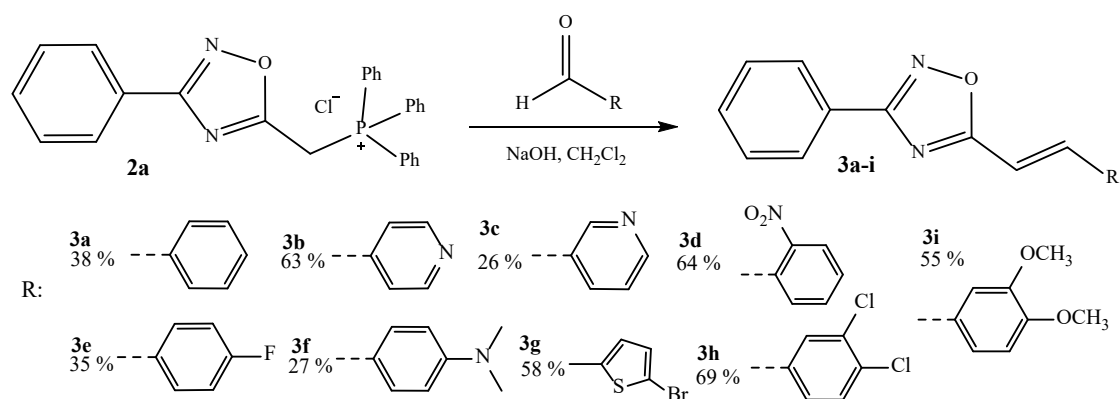
Olefins containing a 1,2,4-oxadiazole fragment were obtained according to a two-step scheme. The first step is the synthesis of ((3-aryl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methyl)triphenylphosphonium chloride **2** (Scheme 1).



Scheme 1

The first step was conducted according to the procedure described in [14], by reacting 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazole with triphenylphosphine under an inert atmosphere for 12 h at the boiling point of acetone. The reaction progress was monitored by TLC (eluent – toluene : acetone : petroleum ether = 3 : 5 : 5). The precipitate of the corresponding phosphonium salt was filtered off and washed with acetone.

Initially, for the synthesis of 5-alkenyl-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles **3**, a protocol for the Wittig reaction under phase-transfer conditions, used for the preparation of *trans*-stilbene [14, 15], was selected (Scheme 2).



Scheme 2



Reaction conditions: triphenylphosphonium salt-to-aldehyde-to-NaOH ratio of 1 : 1 : 12, solvent – methylene chloride, stirring at room temperature for 24 h. Under these conditions, 9 target products were obtained; the yields of some of them are low (27–38%). For this reason, optimization of the conditions was conducted using the synthesis of compounds **3e** and **3f** as examples (Table 1).

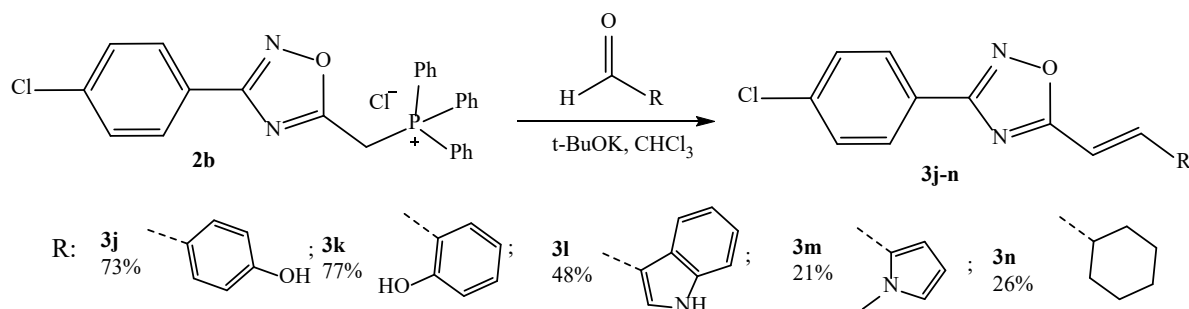
Table 1. Optimization of the synthesis conditions for 5-alkenyl-1,2,4-oxadiazoles **3e** and **3f**

Product	Ylide-to-aldehyde ratio	Base, equiv.	Solvent	T, °C	$\Delta\tau$, h	Yield, %
3e	1:1	NaOH, 12	CH ₂ Cl ₂	20	24	36
3e	1:1	NaOH, 12	CH ₂ Cl ₂	40	24	39
3e	1:1.2	NaOH, 12	CH ₂ Cl ₂	20	24	40
3e	1:1	<i>t</i> BuOK, 1	CHCl ₃	20	24	54
3e	1:1.5	<i>t</i> BuOK, 1	CHCl ₃	20	24	58
3e	1:1.5	<i>t</i> BuOK, 1	CHCl ₃	50	4	76
3f	1:1	NaOH, 12	CH ₂ Cl ₂	20	24	27
3f	1:1	<i>t</i> BuOK, 1	CHCl ₃	20	24	38
3f	1:1.5	<i>t</i> BuOK, 1	CHCl ₃	20	24	40
3f	1:1.5	<i>t</i> BuOK, 1	CHCl ₃	50	3	51

Indeed, increasing of the temperature of the reaction mixture in the CH₂Cl₂/H₂O system promoted higher yield of reaction product **3e**. Therefore, it was decided to replace the solvent with the higher-boiling chloroform. Furthermore, to ensure high conversion of the starting triphenylphosphonium salts **2** (**a**, **b**), the use of a large excess of aldehyde is required.

The data in Table 1 allow us to conclude that the conditions close to optimal for the synthesis of 5-alkenyl-1,2,4-oxadiazoles **3e**, **3f** are as follows: triphenylphosphonium salt 2-to-aldehyde-to-*t*-BuOK ratio of 1 : 1.5 : 1; solvent is chloroform; temperature is about 50–70 °C. Under these conditions, the yield of the target products increased twofold.

The use of potassium *tert*-butoxide as the base made it possible to obtain a series of target products **3** (**j**–**k**) in good and moderate yields. It is impossible when using the procedure involving sodium hydroxide (Scheme 3).



Scheme 3

At the same time, we did not observe the formation of products of dichlorocarbene insertion at the double bond of compounds **3**, which could theoretically be formed as a result of the interaction of potassium *tert*-butoxide with chloroform in the reaction mixture [16, 17]. In the ¹H NMR spectra of the substances, doublets corresponding to the double bond are observed, with spin-spin coupling constants $J = 16.1\text{--}16.4$ Hz, characteristic of *trans*-isomeric alkenes.



Furthermore, the observed regioselective formation of *trans*-olefination products is apparently related to the structure of the triphenylphosphonium ylides **2(a, b)** stabilized by the electron-withdrawing 1,2,4-oxadiazole ring. It is in good agreement with known literature data [1].

Due to the presence of chromophoric fragments in the structure of the obtained compounds, some photophysical and antioxidant properties (AOA) of 3-aryl-5-alkenyloxadiazoles **3(a-n)** were studied (Table 2).

Table 2. Photophysical and antioxidant properties of compounds **3(a-n)**

Product	Compound formula	Antioxidant activity (AOA), $\mu\text{g/mL}$	Fluorescence color at λ_{max} 365 nm	UV spectrum λ_{max} , nm
3a		-	green	Peaks at 300, 323, 373 nm
3b		-	intense green	Peak at 299 nm, trough at 360 nm
3c		-	yellow-green	Peak at 300 nm, trough at 351 nm
3d		-	orange-yellow	Peak at 299, 346 nm, trough at 344 nm
3i		-	weak yellow-green	Peak at 299 nm, trough at 356 nm
3e		128	green	Peak at 325, 395, 404 nm, trough at 360 nm
3f		-	weak yellow-green	Peak at 298, 378 nm, trough at 349 nm
3g		-	not observed	Peak at 300 nm, trough at 358 nm
3h		256	blue-green	Peak at 300, 390 nm, trough at 206, 254, 278, 348 nm



Conclusion of Table 2

Product	Compound formula	Antioxidant activity (AOA), $\mu\text{g/mL}$	Fluorescence color at λ_{max} 365 nm	UV spectrum λ_{max} , nm
3j		256	green	Peak at 299, 378 nm, trough at 344 nm
3k		256	green	Peak at 300 nm, trough at 358 nm
3l		256	blue-violet	Peak at 299, 394 nm, trough at 348 nm
3m		256	orange-green	Peak at 299, 407 nm, trough at 350 nm
3n		-	not observed	Peak at 287 nm, trough at 339 nm

In the series of synthesized (*E*)-5-(*R*-styryl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazoles, antioxidant activity was evaluated *in vitro*. Antioxidant activity was determined spectrophotometrically by the ability of the compounds to reduce the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical in an *in vitro* model according to the procedure described in [18].

According to Table 2, not containing strong electron-donating groups compounds do not exhibit AOA in the test used. In contrast, for compounds with 4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ substituent (**3e**) at a concentration of 128 $\mu\text{g/mL}$, as well as for 3,4-(OCH_3)₂ (**3h**), 4-OH (**3j**), 2-OH (**3k**), 3-indolyl (**3l**), and *N*-methylpyrrolyl (**3m**), the AOA value was 256 $\mu\text{g/mL}$.

Thus, antioxidant activity in the studied series correlates with the donor ability of the substituent *R*. The absence of activity in compounds with acceptor groups (2- NO_2 , 4-F, 3,4-dichlorophenyl) confirms the ability of the substituent to stabilize radical intermediates through resonance and/or inductive effects as a key factor.

In addition, the UV absorption spectra and fluorescent properties of the obtained products were studied. Upon irradiation at a wavelength of 365 nm, all compounds possessing AOA (**3e**, **3h–3m**) have intense fluorescence in the visible region (green, blue-green, orange-green, blue-violet). However, the presence of fluorescence alone is not a sufficient condition for the manifestation of AOA: compounds **3 (a–d)** (substituents Ph, 4-Py, 3-Py, 2- NO_2 -phenyl) also fluoresce but are inactive. The manifestation of antioxidant activity requires a combination of two factors: the ability to fluoresce (indicating the presence of an efficient π -conjugated system) and the presence of a donor substituent that provides intramolecular charge transfer. In the UV spectra of all compounds, a characteristic peak is observed in the region of 298–300 nm, corresponding to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in the styryl fragment.



Compound **3n** (R = cyclohexyl) has no conjugation between the substituent and the styryl system. It does not fluoresce, does not exhibit AOA, and its absorption spectrum is represented by a single peak at 287 nm without long-wavelength transitions. Therefore, in this case we use as a negative control. It confirms the necessity of an extended π -system for the manifestation of both antioxidant activity and fluorescence.

Conclusion

The paper presents a preparative method for the synthesis of (*E*)-5-(*R*-styryl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazoles via the Wittig reaction, using previously undescribed stabilized 1,2,4-oxadiazole-containing triphenylphosphine ylides as reagents in the potassium *tert*-butoxide–chloroform system, providing yields of *trans*-olefins up to 73%. For compounds with electron-donating substituents providing intramolecular charge transfer, antioxidant activity was found at concentrations of 128–256 $\mu\text{g/mL}$. It correlates with the appearance of an additional long-wavelength absorption band (>370 nm) in the UV spectra and intense fluorescence in the visible region.

Experimental part

Organic and inorganic reagents and solvents were obtained from commercial sources (Aldrich, Vekton, Ecos) and used without additional purification. We monitored the reaction progress by thin layer chromatography (TLC) on silica gel on Silufol UV aluminium plates using the following eluent - toluene : acetone : petroleum ether in the volume ratio of 3:5:5. We performed elemental analysis on a PerkinElmer 2400 unit. Melting points were measured using a Reach Devices RD-MP melting point apparatus (China). UV spectra were recorded on an Ecos PE-5400 UV spectrophotometer (Russia). NMR spectra were recorded on a Varian 400 Unity Plus instrument (400 MHz for ^1H and 100 MHz for ^{13}C , respectively) for solutions in $\text{DMSO}-d_6$. The signals of residual solvent protons were used as a reference for chemical shifts in ^1H NMR (δ 2.50 ppm) or ^{13}C NMR (δ 39.5 ppm); tetramethylsilane was used as a marker.

General procedure for the synthesis of 1,2,4-oxadiazole-containing triphenylphosphonium ylides

Triphenylphosphine (10 mmol) was added to a solution of 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazole (10 mmol) in acetone under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was stirred for 18 h at 56 °C. The reaction progress was monitored by TLC (eluent: toluene : acetone : petroleum ether in a ratio of 3:5:5 (v/v)). The reaction mixture was then cooled, and the resulting precipitate was filtered off and washed with acetone. The products required no additional purification.

((3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methyl)triphenylphosphonium chloride (2a). Yield is 9 g (64%), white crystalline substance. T melt. 240–242°C. NMR spectrum ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ , ppm: 6.31 (d, 2H, CH_2P J 16.0), 7.63 – 7.48 (m, 3H, C_6H_5), 7.84 – 7.76 (m, 8H, C_6H_5 , Ph-P), 7.97 – 7.88 (m, 9H, Ph-P). NMR spectrum ^{13}C (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δC , ppm: 22.63 (d, CH_2P , J 54.3), 118.10 (d, 3C, C-P, J 88.4), 125.90 (C-Het), 127.59 (2C, C_6H_4), 130.07 (2C, C_6H_4), 130.89 (d, 6C, Ph, J 13.0), 132.69 (C_6H_4) 134.69 (d, 6C, Ph, J 10.7), 136.12 (3C, Ph),



168.52 (N-C=N_{oxadiazole}), 171.85 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 71.02; H 4.84; N 6.17. C₂₇H₂₂ClN₂OP. Calculated, %: C 70.98; H 4.85; N 6.13.

((3-(4-Chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methyl)triphenylphosphonium chloride (2b) Yield is 3.43 g (70%), white powder, T melt. 256-258 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 6.31 (d, 2H, CH₂P, *J* 16.0), 7.62 (d, 2H, C₆H₄, *J* 8.3), 7.80 (td, 8H, C₆H₄, Ph-P, *J* 7.1, 5.7, 2.6), 7.93 (dd, 9H, Ph-P, *J* 13.6, 7.8). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 22.54 (d, CH₂P, *J* 54.4), 117.99 (d, 3C, C-P, *J* 88.3), 124.77 (C-Het), 129.40 (2C, C₆H₄), 130.28 (2C, C₆H₄), 130.91 (d, 6C, C Ph, *J* 13.1), 134.67 (d, 6C, C Ph, *J* 11.0), 136.17 (3C, Ph), 137.44 (C-Cl), 167.78 (N-C=N_{oxadiazole}), 171.97 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 66.14; H 4.34; N 5.73. C₂₇H₂₁Cl₂N₂OP. Calculated, %: C 66.00; H 4.31; N 5.70.

General procedure for the synthesis of 5-alkenyl-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles (3a-n)

Method A (compounds 3a-3i): To 1 mmol of the oxadiazole triphenylphosphonium salt in methylene chloride, NaOH (12 mmol) in 0.5 mL of water was added dropwise, and the aldehyde (1 mmol) was added. The mixture was stirred at room temperature for 24 h. Then the reaction mixture was washed with water and dried over Na₂SO₄. The solvent was evaporated under vacuum. The residue was dissolved in hot ethyl alcohol and then cooled with ice. The precipitated products were filtered off and purified by recrystallization from ethyl alcohol.

Method B (compounds 3j-3n): To 1 mmol of the oxadiazole triphenylphosphonium salt in chloroform, the corresponding aldehyde (1.5 mmol) and potassium *tert*-butoxide (1 mmol) were added. The reaction mixture was stirred at 50-70 °C for 2-4 h. The reaction was stopped when the starting materials were consumed (TLC monitoring). The reaction mass was then washed with water, dried over Na₂SO₄, and the solvent was removed under vacuum. The obtained substance was purified by recrystallization from ethanol.

3-Phenyl-5-[(1E)-2-phenylethenyl]-1,2,4-oxadiazole (3a) [19]. Yield is 94 mg (38%), white crystalline substance, T melt. 90-92 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 7.53 – 7.41 (m, 4H, C₆H₄ and Het-CH=), 7.64 – 7.54 (m, 3H, C₆H₄), 7.85 (dd, 2H, C₆H₄, *J* 6.5, 2.9), 7.95 (d, 1H, Ar-CH, *J* 16.4), 8.06 (dt, 2H, C₆H₄, *J* 7.6, 1.6). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 110.92 (Het-CH=), 126.98 (C_{Ar}), 127.71 (2C_{Ar}), 129.09 (2C_{Ar}), 129.69 (2C_{Ar}), 129.94 (2C_{Ar}), 131.35 (C_{Ar}), 132.25 (C_{Ar}), 134.92 (C_{Ar}), 143.56 (Ph-CH=), 168.70 (N-C=N_{oxadiazole}), 176.11 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 77.45; H 4.89; N 11.31. C₁₆H₁₂N₂O. Calculated, %: C 77.40; H 4.87; N 11.28.

(E)-3-Phenyl-5-(2-(pyridin-4-yl)ethenyl)-1,2,4-oxadiazole (3b) Yield is 313 mg(63%), yellow crystalline substance, T melt. 103-105 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 7.54 (d, 3H, CH_{Ar}, *J* 7.2), 7.63 (d, 1H, Het-CH=, *J* 16.4), 7.73 (d, 2H, C₅H₄N pyridin, *J* 5.1), 7.83 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.4), 8.01 (d, 2H, CH_{Ar}, *J* 6.9), 8.64 (d, 2H, C₅H₄N pyridin, *J* 5.1). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm.: 115.45 (Het-CH=), 122.56 (2C_{pyridin}), 127.06 (C_{Ar}), 127.78 (2C_{Ar}), 129.77 (2C_{Ar}), 132.11 (C_{Ar}), 140.84 (Ph-CH=), 142.04 (C_{pyridin}), 151.08 (2C_{pyridin}), 169.07 (N-C=N_{oxadiazole}), 175.37 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 72.30; H 4.48; N 16.90. C₁₅H₁₁N₃O. Calculated, %: C 72.28; H 4.45; N 16.86.

(E)-3-Phenyl-5-(2-(pyridin-3-yl)vinyl)-1,2,4-oxadiazole (3c) Yield is 132 mg (26%), yellow crystalline substance, T melt. 105-107 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 7.49 (s, 1H, C₅H₄N_{pyridin}), 7.59 (t, 4H, CH_{Ar}, Het-CH=, *J* 7.8), 7.97 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.3), 8.05 (d, 2H, CH_{Ar}, *J* 6.8), 8.30 (d, 1H, C₅H₄N_{pyridin}, *J* 7.9), 8.62 (s, 1H, C₅H₄N_{pyridin}),



8.99 (s, 1H, C₅H₄N_{pyridin}). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm.: 112.85 (Het-CH=), 124.66 (C_{pyridin}), 126.88 (C_{Ar}), 127.71 (2C_{Ar}), 129.95 (2C_{Ar}), 130.81 (C_{Ar}), 132.29 (C_{pyridin}), 135.29 (C_{pyridin}), 140.27(Ph-CH=), 150.66 (C_{pyridin}), 151.76 (C_{pyridin}), 168.76 (N-C=N_{oxadiazole}), 175.73 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 72.31; H 4.47; N 16.89. C₁₅H₁₁N₃O. Calculated, %: C 72.28; H 4.45; N 16.86.

5-[(1E)-2-(4-Nitrophenyl)ethenyl]-3-phenyl-1,2,4-oxadiazole (3d). Yield is 187 mg (64%), white crystalline substance, T melt. 142-144 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 7.49 (d, 1H, Het-CH=, *J* 16.2), 7.67 – 7.54 (m, 3H, C₆H₅), 7.77 – 7.68 (m, 1H, C₆H₅), 7.85 (t, 1H, C₆H₄NO₂ *J* 7.3), 8.09 – 8.02 (m, 2H, C₆H₅), 8.13 (t, 2H, C₆H₄NO₂ *J* 8.0), 8.23 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.3). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 115.24 (Het-CH=), 125.58 (C_{Ar}-Het), 126.76 (C₆H₄NO₂), 127.77 (2C_{Ar}), 129.97 (2C_{Ar}), 130.75 (C₆H₄NO₂), 131.87 (C₆H₄NO₂), 132.37 (C₆H₄NO₂), 134.69 (C₆H₄NO₂), 138.53(C₆H₄NO₂), 141.65 (C_{Ar}), 148.95 (Ph-CH=), 168.86 (N-C=N_{oxadiazole}), 175.40 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 65.57; H 3.80; N 14.35. C₁₆H₁₁N₃O₃. Calculated, %: C 65.53; H 3.78; N 14.33.

5-[(1E)-2-(4-Fluorophenyl)ethenyl]-3-phenyl-1,2,4-oxadiazole (3e) [20]. Yield is 95 mg (35%), white crystalline substance, T melt. 130-132 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 7.29 (t, 2H, CH_{Ar}, *J* 8.7), 7.38 (d, 1H, Het-CH=, *J* 16.4), 7.57 (d, 3H, CH_{Ar}, *J* 6.9), 7.96 – 7.87 (m, 3H, CH_{Ar}, Ar-CH=), 8.07 – 8.00 (m, 2H, CH_{Ar}). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 110.73 (Het-CH=), 116.69 (d, 2C, Ph-F, *J* 21.7), 126.97 (C_{Ar}), 127.68 (2C_{Ar}), 129.88 (2C_{Ar}), 131.42 (d, 2C, Ph-F, *J* 8.5), 131.89 (d, C, Ph-F, *J* 59.6), 142.25 (Ph-CH=), 164.06 (d, C, Ph-F, *J* 249.2), 168.66 (N-C=N_{oxadiazole}), 176.01 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 72.19; H 4.86; N 10.54. C₁₆H₁₁FN₂O. Calculated, %: C 72.17; H 4.84; N 10.52.

(E)-4-(2-(3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)ethenyl)-N,N-dimethylaniline (3f). Yield is 79 mg (27%), yellow crystalline substance, T melt. 139-141 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 2.98 (s, 6H, 2CH₃), 6.73 (d, 2H, C₆H₄N, *J* 8.4), 7.05 (d, 1H, Het-CH=, *J* 16.1), 7.57 (d, 3H, CH_{Ar}, *J* 6.4), 7.64 (d, 2H, C₆H₄N, *J* 8.4), 7.79 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.2), 8.04 (dd, 2H, CH_{Ar}, *J* 7.3, 2.8). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 104.44 (Het-CH=), 111.82 (NCH₃), 112.45 (2C C₆H₄N), 122.25 (C₆H₄N), 127.34 (C_{Ar}), 127.65(2C_{Ar}), 129.84 (2C_{Ar}), 130.75 (2C C₆H₄N), 132.01(C_{Ar}), 133.41 (NCH₃), 144.11 (Ph-CH=), 152.54 (C₆H₄N), 168.45 (N-C=N_{oxadiazole}), 176.95 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 74.50; H 5.90; N 14.47. C₁₈H₁₇N₃O. Calculated, %: C 74.20; H 5.88; N 14.42.

(E)-5-(2-(5-Bromothiophen-2-yl)ethenyl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazole (3g). Yield is 193 mg (58%), beige crystalline substance, T melt. 108-110 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 7.08 (d, 1H, Het-CH=, *J* 16.1), 7.34 (d, 1H, CH_{thienyl}, *J* 3.8), 7.51 (d, 1H, CH_{thienyl}, *J* 3.9), 7.65 – 7.57 (m, 3H, CH_{Ar}), 8.08 – 8.00 (m, 3H, CH_{Ar}, Ar-CH=). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 109.71 (Het-CH=), 116.81 (C_{thienyl}), 126.92 (C_{thienyl}), 127.68 (2C_{Ar}), 129.93 (2C_{Ar}), 132.26 (C_{Ar}), 132.71 (C_{thienyl}), 133.61 (C_{thienyl}), 135.29 (C_{Ar}), 141.58 (Het-CH=), 168.69 (N-C=N_{oxadiazole}), 175.66 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 50.49; H 2.75; N 8.45. C₁₄H₉BrN₂OS. Calculated, %: C 50.47; H 2.72; N 8.41.

5-[(1E)-2-(3,4-Dichlorophenyl)ethenyl]-3-phenyl-1,2,4-oxadiazole (3h). Yield is 218 mg (69%), white crystalline substance, T melt. 164-166 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 7.59 (k, 4H, C₆H₅, Het-CH=, *J* 9.3, 7.8), 7.72 (d, 1H, C₆H₅, *J* 8.4), 7.85 (dd,



1H, C₆H₃, *J* 8.3, 2.1), 7.91 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.4), 8.04 (dd, 2H, C₆H₅, *J* 7.5, 2.1), 8.19 (s, 1H, C₆H₃). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 113.12 (Het-CH=), 126.85 (C_{Ar}), 127.70 (2C_{Ar}), 129.06 (C₆H₃), 129.95 (2C_{Ar}), 130.71 (C₆H₃), 131.75 (C_{Ar}), 132.30 (C₆H₃), 132.57 (C₆H₃), 133.51 (C₆H₃), 135.77 (C₆H₃), 140.83 (Ph-CH=), 168.77 (N-C=N_{oxadiazole}), 175.70 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 60.62; H 3.21; N 8.85. C₁₆H₁₀Cl₂N₂O. Calculated, %: C 60.59; H 3.18; N 8.83.

5-[(1E)-2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethenyl]-3-phenyl-1,2,4-oxadiazole (3i). Yield is 170 mg (55%), white crystalline substance, T melt. 110-113 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 3.81 (s, 3H, OCH₃), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 7.02 (d, 1H, C₆H₃, *J* 8.3), 7.39 – 7.30 (m, 2H, C₆H₃, Het-CH=), 7.50 (d, 1H, C₆H₃, *J* 2.0), 7.64 – 7.53 (m, 3H, CH_{Ar}), 7.85 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.3), 8.05 (dd, 2H, CH_{Ar}, *J* 7.3, 2.3). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 56.25 (OCH₃), 56.34 (OCH₃), 108.35 (Het-CH=), 110.90 (C₆H₃), 112.19 (C₆H₃), 123.95 (C₆H₃), 127.13 (C_{Ar}), 127.66 (2C_{Ar}), 127.79 (C₆H₃), 129.89 (2C_{Ar}), 132.14 (C_{Ar}), 143.70 (Ph-CH=), 149.75 (C₆H₃), 151.89 (C₆H₃), 168.58 (N-C=N_{oxadiazole}), 176.49 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 70.14; H 5.25; N 9.13. C₁₈H₁₆N₂O₃. Calculated, %: C 70.12; H 5.23; N 9.09.

(E)-4-(2-(3-(4-Chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)ethenyl)phenol (3j). Yield is 263 mg (73%), yellow crystalline substance, T melt. 198-200 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 6.85 (d, 2H, C₆H₄OH, *J* 8.1), 7.18 (d, 1H, Het-CH=, *J* 16.1), 7.65 (d, 2H, C₆H₄Cl, *J* 7.9), 7.69 (d, 2H, C₆H₄OH, *J* 8.1), 7.85 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.3), 8.05 (d, 2H, C₆H₄Cl, *J* 7.9), 10.13 (s, 1H, OH). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 106.90 (Het-CH=), 116.54 (2C_{Ar}), 126.01 (C_{Ar}), 128.12 (C_{Ar}), 129.47 (2C_{Ar}), 130.09 (2C_{Ar}), 131.20 (2C_{Ar}), 136.86 (2C_{Ar}), 144.01 (Ph-CH=), 160.81 (C_{Ar}), 167.76 (N-C=N_{oxadiazole}), 176.82 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 64.35; H 3.74; N 9.41. C₁₆H₁₁ClN₂O₂. Calculated, %: C 64.33; H 3.71; N 9.38.

(E)-2-(2-(3-(4-Chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)ethenyl)phenol (3k). Yield is 277 mg (77%), white crystalline substance, T melt. 193-195 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 6.88 (t, 1H, C₆H₄OH, *J* 7.5), 6.96 (d, 1H, C₆H₄OH, *J* 8.3), 7.28 (t, 1H, C₆H₄OH, *J* 8.4), 7.38 (d, 1H, Het-CH=, *J* 16.5), 7.63 (d, 2H, C₆H₄Cl, *J* 8.5), 7.73 (d, 1H, C₆H₄OH, *J* 7.8), 8.05 (d, 2H, C₆H₄Cl, *J* 8.5), 8.10 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.4), 10.47 (s, 1H, OH). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 105.83 (Het-CH=), 115.00 (C_{Ar}), 119.68 (C_{Ar}), 121.82 (C_{Ar}), 126.30 (C_{Ar}), 129.48 (2C_{Ar}), 130.01 (2C_{Ar}), 130.85 (C_{Ar}), 132.59 (C_{Ar}), 136.65 (C_{Ar}), 142.76 (Ph-CH=), 161.73 (C_{Ar}), 167.60 (N-C=N_{oxadiazole}), 178.07 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 64.36; H 3.73; N 9.42. C₁₆H₁₁ClN₂O₂. Calculated, %: C 64.33; H 3.71; N 9.38.

(E)-5-(2-(1H-Indol-3-yl)ethenyl)-3-(4-chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazole (3l). Yield is 184 mg (48%), beige crystalline substance, T melt. 185-187 °C. NMR spectrum ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ, ppm: 7.07 (d, 1H, Het-CH=, *J* 16.4), 7.29 – 7.17 (m, 2H, Ind), 7.54 – 7.47 (m, 1H, Ind), 7.69 – 7.62 (m, 2H, C₆H₄), 8.11 – 8.01 (m, 4H, C₆H₄, Ind), 8.15 (d, 1H, Ar-CH=, *J* 16.3), 11.91 (s, 1H, NH). NMR spectrum ¹³C (101 MHz, DMSO-*d*₆), δC, ppm: 108.53 (Het-CH=), 118.04 (d, *J* 26.7, C_{Ind}), 124.17 (C_{Ind}), 125.79 (C_{Ind}), 126.90 (C_{Ar}), 128.47 (C_{Ind}), 130.49 (C_{Ind}), 131.28 (C_{Ind}), 134.46 (2C_{Ar}), 135.07 (2C_{Ar}), 138.19 (C_{Ar}), 141.74 (C_{Ind}), 143.09 (C_{Ind}), 143.42 (Ph-CH=), 164.14 (N-C=N_{oxadiazole}), 172.61 (N=CO_{oxadiazole}). Found, %: C 67.21; H 3.79; N 13.10. C₁₈H₁₂ClN₃O. Calculated, %: C 67.19; H 3.76; N 13.06.



(E)-5-(2-(1-Methyl-1H-pyrrol-2-yl)ethenyl)-3-(4-chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazole (3m). Yield is 74 mg (21%), beige crystalline substance, T melt. 105-107 °C. NMR spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6), δ , ppm: 3.78 (s, 3H, CH_3), 6.21 – 6.15 (m, 1H, Pyr), 7.00 – 6.90 (m, 2H, Het-CH=, Pyr), 7.07 (t, 1H, Pyr, J 2.1), 7.68 – 7.60 (m, 2H, C_6H_4), 7.78 (d, 1H, Ar-CH=, J 16.0), 8.07 – 8.01 (m, 2H, C_6H_4). NMR spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6), δC , ppm: 34.66 (N-CH_3), 109.65 (C_{Pyr}), 110.14 (C_{Pyr}), 113.72 (C_{Pyr}), 117.91 (Het-CH=), 126.10 (C_{Ar}), 129.46 (2C_{Ar}), 129.70 (C_{Pyr}), 130.05 (2C_{Ar}), 131.78 (Ph-CH=), 136.79 (C_{Ar}), 167.68 ($\text{N-C=N}_{\text{oxadiazole}}$), 177.08 ($\text{N=CO}_{\text{oxadiazole}}$). Found, %: C 63.08; H 4.25; N 14.74. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}$. Calculated, %: C 63.05; H 4.23; N 14.71.

(E)-5-(2-Cyclohexylethenyl)-3-(4-chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazole (3n). Yield is 92 mg (26%), white crystalline substance, T melt. 68-70 °C. NMR spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6), δ , ppm: 1.40 – 1.02 (m, 5H, C_6H_{11}), 1.65 (d, 1H, C_6H_{11} J 11.7), 1.84 – 1.68 (m, 4H, C_6H_{11}), 2.35 – 2.26 (m, 1H, C_6H_{11}), 6.55 (dd, 1H, CH=, J 16.3, 1.5), 7.11 (dd, 1H, Ar-CH=, J 16.2, 6.8), 7.63 (d, 2H, C_6H_4 , J 8.2), 8.01 (d, 2H, C_6H_4 , J 8.2). NMR spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6), δC , ppm: 25.84 ($2\text{C}_{\text{cyclohexane}}$), 26.08 ($\text{C}_{\text{cyclohexane}}$), 31.67 ($2\text{C}_{\text{cyclohexane}}$), 41.05 ($\text{C}_{\text{cyclohexane}}$), 111.57 (Het-CH=), 125.81 (C_{Ar}), 129.45 (2C_{Ar}), 130.05 (2C_{Ar}), 136.91 (C_{Ar}), 154.00 (Ph-CH=), 167.68 ($\text{N-C=N}_{\text{oxadiazole}}$), 175.96 ($\text{N=CO}_{\text{oxadiazole}}$). Found, %: C 66.58; H 5.97; N 9.73. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}$. Calculated, %: C 66.55; H 5.93; N 9.70.

Funding

This research was financially supported by the Russian Science Foundation (Project No. 25-23-20245).

Conflict of interest

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

References:

1. Byrne P.A., Gilheany D.G. The modern interpretation of the Wittig reaction mechanism. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(16), 6670-6696. DOI: 10.1039/c3cs60105f
2. Ryu H., Seo S., Cho S.-H., Kim H.S., Jung A., Kang D.W., Son K., Cui M., Hong S.-h., Sharma P.K., Choi S., Blumberg P.M., Frank-Foltyn R., Bahrenberg G., Stockhausen H., Schiene K., Christoph T., Frommann S., Lee J. 2-Alkyl/alkenyl substituted pyridine C-region analogues of 2-(3-fluoro-4-methylsulfonylaminophenyl)propanamides as highly potent TRPV1 antagonists. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, 24(16), 4039-4043. DOI: 10.1016/j.bmcl.2014.05.074
3. Girgis A.S., Panda S.S., Srouf A.M., Abdelnaser A., Nasr S., Moatasim Y., Kutkat O., El Taweel A., Kandeil A., Mostafa A., Ali M.A., Fawzy N.G., Bekheit M.S., Shalaby E.M., Gigli L., Fayad W., Soliman A.A.F. 3-Alkenyl-2-oxindoles: Synthesis, antiproliferative and antiviral properties against SARS-CoV-2. *Bioorg. Chem.*, 2021, 114, 105131. DOI: 10.1016/j.bioorg.2021.105131
4. Varela M.T., Lima M.L., Galuppo M.K., Tempone A.G., de Oliveira A., Lago J.H.G., Fernandes J.P.S. New alkenyl derivative from Piper malacophyllum and analogues: Antiparasitic activity against Trypanosoma cruzi and Leishmania infantum. *Chem. Biol. Drug Des.*, 2017, 90(5), 1007-1011. DOI: 10.1111/cbdd.12986
5. Wang J., Wu Y., Wang P. Modular and diverse synthesis of oxaheterocycles via Pd-catalyzed migratory 1,n-cycloannulation of alkenes. *Chem. Sci.*, 2025, 16, 20292-20299. DOI: 10.1039/d5sc06539a
6. Zhang Z., Li B., Liu Y., Li Y., Xiao Y., Wu H., Zhang Y. Synergistic In/amine-catalyzed cascade Michael-Aldol reactions of alkenyl pyridines with diverse 1,4-dipoles. *J. Org. Chem.*, 2025, 90(38), 13573-13588. DOI: 10.1021/acs.joc.5c01612



7. **Marshall C.M., Federice J.G., Bell C.N., Cox P.B., Njardarson J.T.** An update on the nitrogen heterocycle compositions and properties of U.S. FDA-approved pharmaceuticals (2013–2023). *J. Med. Chem.*, 2024, 67(14), 11622–11655. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.4c00841
8. **Cherkasova A., Astolfi R., Nawrozkij M., Gladkikh B., Proia E., Giuliani L., Rotili D., Ragno R., Ivanov R.** 1,2,4-Oxadiazoles in medicinal chemistry: trends of the last years. *Eur. J. Med. Chem.*, 2025, 297, 117935. DOI: 10.1016/j.ejmech.2025.117935
9. **Avanzo R. E., Padrón J. M., D'Accorso N. B., Fascio M. L.** Synthesis and in vitro antiproliferative activities of (5-aryl-1,2,4-oxadiazole-3-yl) methyl d-ribofuranosides. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2017, 27, 3674–3677. DOI: 10.1016/j.bmcl.2017.07.015
10. **Kulkarni R., Manjunatha K., Joy M. N. et al.** Exploration of NMI-MsCl mediated amide bond formation for the synthesis of novel 3,5-substituted-1,2,4-oxadiazole derivatives: synthesis, evaluation of anti-inflammatory activity and molecular docking studies. *Mol.Div.*, 2023, 27, 1867–1878. DOI: 10.1007/s11030-022-10536-z
11. **Rangaswamy S., Sreenivasulu R., Babu V. R. et al.** Design, synthesis, anticancer evaluation, and molecular docking studies of oxazole-incorporated naphthyridine derivatives. *Chem. Biodivers*, 2023, 20, e202300466. DOI: 10.1002/cbdv.202300466
12. **Stebletsova I. A., Larin A. A., Fershtat L. L.** Recent advances in the synthesis of pharmacologically active 1,2,3-, 1,2,4-, and 1,2,5-oxadiazole-based lead compounds. *Russ. Chem. Rev.*, 2025, 94(10), RCR5185. DOI: 10.59761/RCR5185
13. **Varaprasadu B. D., Haridasym S. B., Koppula S. K.** Synthesis of novel pyrido[3,4-d] pyrimidine-thiazolidione-1,2,4-oxadiazoles as potent EGFR targeting anticancer agents. *J. Heterocycl. Chem.*, 2024, 61(5), 789–798. DOI: 10.1002/jhet.4859
14. **Vasil'eva E.A., Alexeev M.A., Tarasenko M.V., Ivanovskiy S.A., Blumina M. V., Shetnev A.A.** Wittig Olefination with Novel 1,2,4-Oxadiazole-Substituted Triphenylphosphonium Ylides. *Russ J. Gen. Chem.*, 2026, 96, 162. DOI: 10.1134/S1070363225608075
15. **Yanovskaya L.A., Yufit S.S.** Organicheskiy sintez v dvukhfaznykh sistemakh. M.: Khimiya, 1982, 184 s. (in Russian).
16. **Mohamadi F., Still W. C.** Dichlorocarbene cyclopropanation of allylic alcohols. *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27(8), 893–896. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)84130-1
17. **Fedorynski M., Ziolkowska W., Jonczyk A.** Tetramethylammonium salts: highly selective catalysts for the preparation of gem-dichlorocyclopropanes from electrophilic alkenes and chloroform under phase-transfer catalysis conditions. *J. Org. Chem.*, 1993, 58(22), 6120–6121. DOI: 10.1021/jo00074a047
18. **Blois, M.** Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical. *Nature*, 1958, (181), 1199–1200. DOI: 10.1038/1811199a0
19. **Yu L., Yang K., Yao L., Wang N., Kang H., Yao G., Li X., Qin B.** Synthesis and Antifungal Activity of 1,2,4-Oxadiazole Derivatives. *Molecules*, 2025, 30(8), 1851. DOI: 10.3390/molecules30081851
20. **Kumar S., Wadhwa P.** Synthesis, molecular docking and biological evaluation of 1,2,4-oxadiazole based novel non-steroidal derivatives against prostate cancer. *Bioorg. Chem.*, 2024, 143, 107029. DOI: 10.1016/j.bioorg.2023.107029

Received 28.06.2026

Approved after reviewing 22.07.2026

Accepted 20.08.2026



HYDROGENATION OF THIOPHENE ON CATALYTIC CHEMOSORBENTS OF ZnO/CuO/Cu COMPOSITION

N. V. Salnikova, D. A. Prozorov, D. V. Smirnov, A. V. Afineevsky

Natalya Vladimirovna Salnikova, Postgraduate Student, Junior Researcher; **Dmitry Alekseevich Prozorov**, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor; **Dmitry Vladimirovich Smirnov**, Candidate of Technical Sciences, Researcher; **Andrey Vladimirovich Afineevsky**, Candidate of Sciences, Senior Researcher. Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, 7, Sheremetevsky pr., morgandvs37@gmail.com, +79158383640

Keywords:

Zinc oxide,
thiophene,
hydrogenation,
purification

Abstract. The paper examines the process of fine purification of gas from organosulfur compounds. The research demonstrates the possibility of introducing copper into the composition of a zinc absorber for importation the catalytic properties. The physicochemical and performance properties of obtained catalytic chemisorbents were studied. The specific surface area, porosity, and strength of the synthesized samples were measured. According to X-ray phase analysis, there is no effect of copper and copper oxide additives on the textural properties of the chemisorbent. The activity of the catalytic chemisorbents was evaluated by thiophene hydrogenation. The highest conversion was at the introduction of metallic copper additive into the zinc absorber composition.

For citation:

Salnikova N.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V., Afineevsky A.V. Hydrogenation of thiophene on catalytic chemosorbents of ZnO/CuO/Cu composition // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 134-142. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

The one of the urgent problems in natural gas processing is the presence of organosulfur compounds in its composition. It reaches 1000 ppm (0.1 wt.%) [1]. Practically all stages of gas processing are performed using catalysts. Their active layers usually contain transition metals. For such catalytic systems, sulfur compounds act as catalytic poisons. Moreover, they can significantly reduce the activity and selectivity of the processes [2]. It imposes limitations on the durability and stability of catalytic units and also requires additional stages of preliminary purification [3–5].

Gas purification from sulfur is a prior task both for the science and in terms of import-substituting technologies. Furthermore, efficient purification reduces the risk of reactor corrosion and protects equipment at all stages of processing [6–7].

Traditionally, gas purification from organosulfur compounds is conducted in two stages:

1. Hydrogenation of organosulfur compounds to hydrogen sulfide;
2. Chemisorption of hydrogen sulfide on iron, zinc, and titanium oxides.



There are a lot of advantages of zinc oxide-based absorbers compared to other types of adsorbents. The implementation of the process with ZnO is typically characterized by a high reaction rate and a relatively simple configuration of process equipment. The zinc absorber exhibits good regenerability and can operate without replacement for a long service life (in 3–5 years under moderate loads). It significantly reduces operating and maintenance costs. Additionally, regeneration cycles can restore the absorber activity. It is particularly important under conditions of variable concentrations of organosulfur components in the gas [8–9].

Despite the primary purification, a residual content of organosulfur compounds remains in the gas and reaches 10–30 ppm. To optimize the process and avoid repeating the first stage, small amounts of transition metals or their oxides are introduced into the chemisorbent composition. This modification ensures an efficient removal of residual organosulfur impurities and integrates two purification stages into a single technological cycle.

The purpose of this study was to assess of introducing copper additives into a zinc oxide-based chemisorbent in order to impart hydrogenating ability toward organosulfur compounds.

Main body

Physicochemical analysis methods

The synthesis and analysis of the samples were conducted using the following reagents:

1. ZnO, GOST 10262-73, chemically pure, BELHIM OJSC, Republic of Belarus;
2. NaHCO₃, GOST 2156-76, chemically pure, Vekton AO, Russia;
3. Cu powder, GOST 4960-2017, Uralelektromed AO, Russia;
4. CuO, GOST 16539-79, analytical grade, Ural Chemical Reagents Plant JSC, Russia;
5. Thiophene, 99%, Ekotek NPO, Russia;
6. CS₂, Volzhsky Orgsynthese JSC, Russia;
7. (NH₄)₂CO₃, GOST 3770-75, analytical grade, ORT Khimreaktivy OOO, Russia.

The following physicochemical methods were used in this study:

– X-ray phase analysis was performed on a POW Dix 600 diffractometer (Adani, Belarus) using CuK α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm, voltage 30 kV, current 10 mA, 2θ range 10° – 80° , scanning rate $4^\circ/\text{min}$, step size 0.01°). The diffraction patterns were interpreted using the MINCRYST crystallographic database.

– The specific surface area was determined by low-temperature nitrogen adsorption/desorption on a Sorbi MS instrument complex (Meta, Russia). The samples were preliminarily subjected to heat treatment for 30 min at 150°C in a flow of inert gas.

– The measurement of the force required for granule destruction in determining its static strength in accordance with GOST 21560.2-82 was performed using a stationary cyclic-action laboratory device. The IPG-1M granule strength tester (UNICHIM & EP JSC, Russia), capable of measuring loads in the range from 5 to 200 N was used.

– The hydrogenation products were determined by gas chromatography on a Kristalluks-4000M chromatograph (NPF Meta-Khrom, Russia) with a flame ionization detector. A TRB-PETROL capillary column ($100\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$, 100% dimethylpolysiloxane) was used for separation of the extract components. The analysis program



parameters were as follows: analysis time 120 min; initial column temperature 35 °C for 15 min; programmed heating to 150 °C at a heating rate of 5 °C/min, followed by heating to 250 °C for the remaining analysis time; detector temperature 270 °C; injector temperature 270 °C; the sample volume for analysis was 0.4 µL.

– The thiophene conversion was calculated using the formula: $\alpha = \frac{N_{\text{reacted thiophene}}}{N_{\text{initial thiophene}}}$

Synthesis of catalytic chemisorbents

The starting material in this study was zinc oxide of chemically pure grade with a density of 0.745 cm³/g, in powder form with a specific surface area of 5.5 m²/g. The zinc oxide was treated with ammonium carbonate at varying ratios from 1:1 to 1:5 according to the procedure described in [10]. The resulting mixture was mechanically processed in a ceramic ball mill to a homogeneous consistency for 30 min. The obtained product was calcined at 200 °C in air for 2 h (until the mass change ceased). The result was a zinc oxide product with a specific surface area of about 45 m²/g. Various portions of additives (NaHCO₃, CuO/Cu) were mixed into the zinc oxide. It was followed by ceramic synthesis required for mass homogenization. The prepared mass was granulated using a laboratory disc granulator. The synthesized granules were dried in air at 100 °C and held for 2 h until constant weight. It was followed by a calcination step at 350 °C for 2 h at a heating rate of 2 °C/min in air.

Hydrogenation of organosulfur compounds

The hydrogenating ability and sulfur capacity of the samples were studied by static absorption of carbon disulfide. Fig. 1 shows a diagram of the experimental setup.

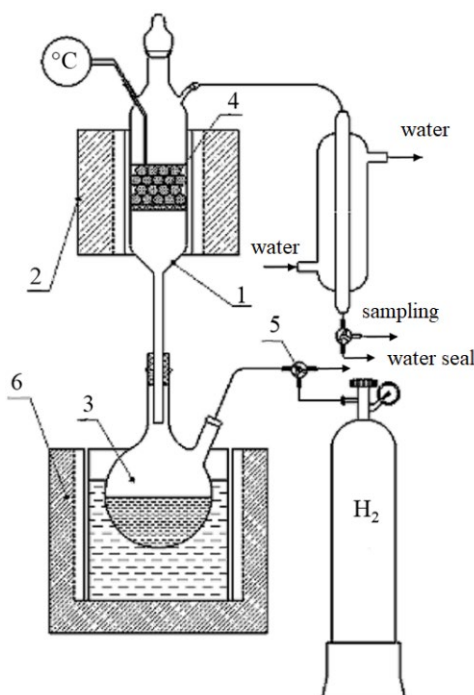


Fig. 1. Schematic diagram of the plant for determining the static sulfur capacity: 1 – reactor; 2 – electric furnace; 3 – evaporator; 4 – absorber sample; 5 – inlet of hydrogen and inert gas mixture; 6 – water thermostat (furnace).

The static sulfur capacity of the sorbent was studied in accordance with the procedure described in [11]. The experimental setup included a reactor 1 to load the granulated sorbent



and an electric furnace 2 to heat the reactor to the required temperature. Thiophene, used as the reagent, was preliminarily poured into an evaporator 3 with a constant temperature in a water thermostat 6. After the reactor reached the specified temperature, the evaporator was heated to 50–62 °C, resulting in the formation of thiophene vapour. These vapours were then passed through the sorbent bed (sample) 4 for the reaction. Hydrogenation was conducted at 350 °C in a hydrogen flow at atmospheric pressure. The volumetric flow rate of hydrogen was 50 cm³/min. Non reacted thiophene vapors were condensed and cooled in a condenser. Periodically, samples were taken from the resulting condensate for chemical analysis by gas chromatography.

Results and discussion

The several variants of chemisorbents made from zinc oxide with were obtained. The additives ensure granulation and hydrogenating ability. Tables 1 and 2 show the compositions of the samples and their main characteristics.

Table 1 – Main characteristics of ZnO/NaO/Cu system samples

Sample	Synthesis conditions			S_{sp} , m ² /g	P, H
	Ratio ZnO/(NH ₄) ₂ CO ₃	NaHCO ₃ , wt. %	Cu, wt. %		
1	5:1	2	0.3	12.6	16.68
2	1:1	1	0.4	26.9	15.15
3	2:1	1.5	0.5	32.2	13.75
4	4:1	2	0.6	19.1	17.36
5	3:1	2	0.3	20.0	12.05

Table 2 – Main characteristics of ZnO/NaO/CuO system samples

Sample	Synthesis conditions			S_{sp} , m ² /g	P, H
	Ratio ZnO/(NH ₄) ₂ CO ₃	NaHCO ₃ , wt. %	CuO, wt. %		
6	5:1	2	0.3	12.9	17.58
7	1:1	1	0.4	38.1	17.16
8	2:1	1.5	0.5	35.9	17.00
9	4:1	2	0.6	18.3	18.75
10	3:1	2	0.3	16.0	24.42

The obtained samples had a specific surface area in the range of 12–38 m²/g. A previous study showed that the introduction of process additives in amounts exceeding 2 wt. % and decreases in this value [12].

Fig. 2 shows examples of low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms for the obtained samples with low and high specific surface areas. These isotherms can be classified as type IV with an H3 hysteresis loop in the region of high relative pressures ($P/P_0 > 0.9$). It indicates the presence of transitional pores (mesopores) in the samples, i.e., pores with diameters from 2 to 50 nm, macropores or slit-shaped channels (Fig. 2a, c). The presence of macropores is confirmed by a sharp increase in adsorption in the high-pressure region and the absence of a saturation plateau at $P/P_0 > 1$.

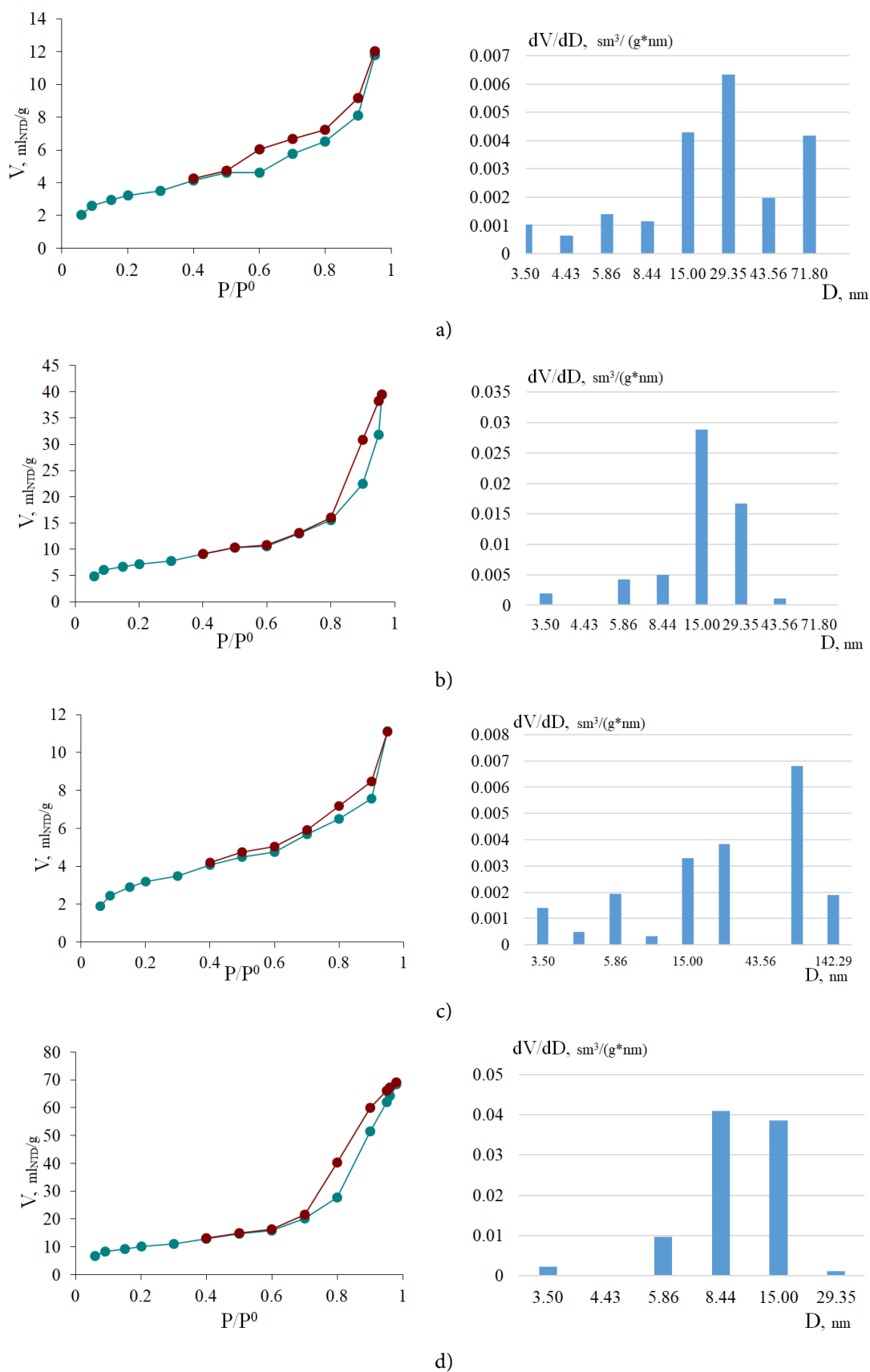


Fig. 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution: a – 1; b – 2; c – 6; d – 7; sample numbers correspond to those in Tables 1 and 2. P/P^0 is ratio of the nitrogen pressure in the system to the condensation pressure; NTD – normal temperature of nitrogen desorption; V – volume of desorbed nitrogen at the normal desorption temperature; D – pore diameter.



Figures 3 and 4 show X-ray diffraction patterns of the obtained samples.

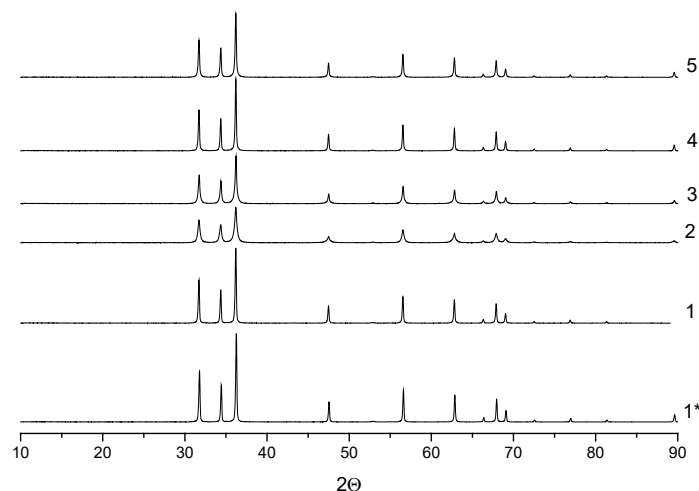


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnO/NaO/Cu system samples

1* - pure zinc oxide, corresponding to card No. 5364 in the MINCRYST database

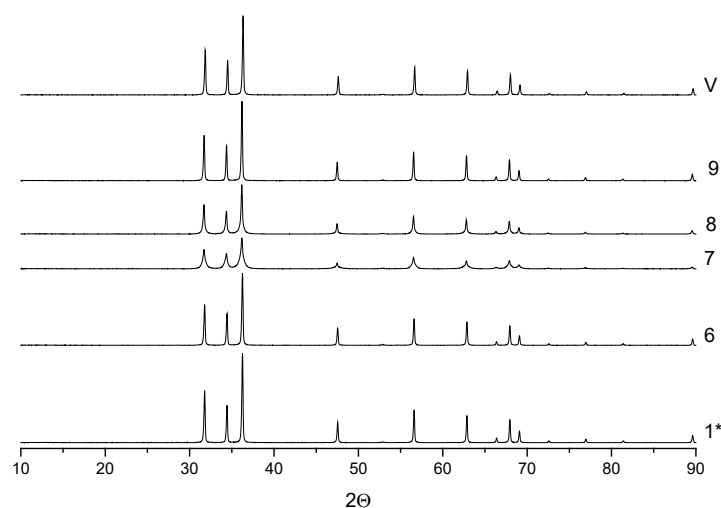


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnO/NaO/CuO system samples

1* - pure zinc oxide, corresponding to card No. 5364 in the MINCRYST database.

Analysis of the X-ray diffraction patterns of samples consisting of zinc oxide with the addition of sodium oxide and copper in various oxidation states showed the absence of additives introduction on the phase composition of the samples. As a result of the introduction of additives in small amounts, only the intensity of the peaks corresponding to the zinc oxide phase changes. In addition, the intensity of the peaks in the diffractograms is correlated with the specific surface area. In almost all cases, the specific surface area was higher with a lower peak intensity.

Fig. 5 shows the IR spectra of the two studied systems in the region corresponding to inorganic compounds. The greatest change in the intensity of characteristic bands is observed in the region of $\sim 800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ and $1250\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$. Apparently, these bands are responsible for the bonds of copper, both in metallic and oxidized forms with the zinc oxide surface. The change in the intensity of these bands indicates a change in the number of such bonds.

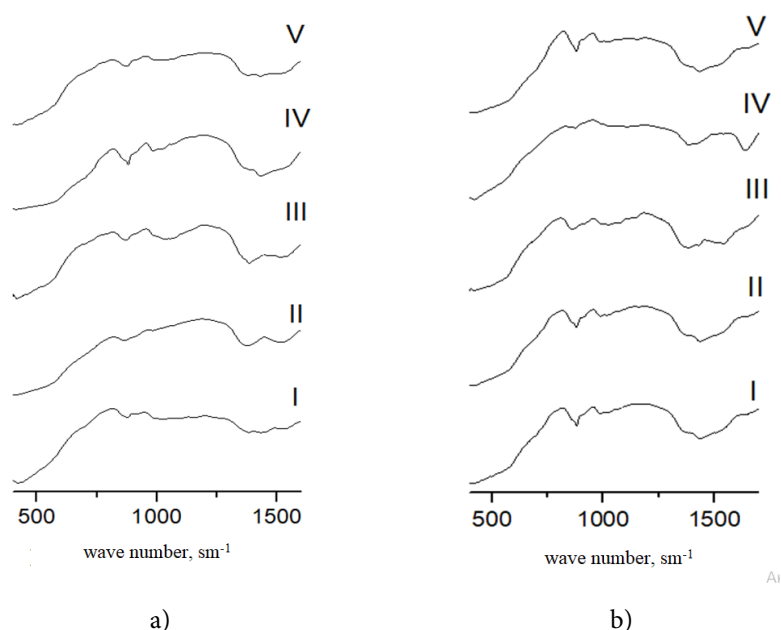


Fig. 5. IR spectra of samples of two systems: a – ZnO/NaO/Cu system; b – ZnO/NaO/CuO system.

Thiophene has exceptional resistance to hydrogenation, including destructive processes. It makes it one of the most difficult organosulfur compounds to reduce. For this reason, it is widely used as a model substrate in the development of catalytic systems for hydrotreating [13, 14]. Various literature sources contain data on the transformations of thiophene according to stoichiometric schemes [13, 14]. However, a direct comparison of the presented data is not possible. It is due to significant differences in the reaction conditions and the catalysts used in these studies. The transformation scheme of thiophene may include intermediate products. There is information [15] on the transformation process of thiophene over an aluminum-cobalt-molybdenum catalyst. Such catalysts based on transition metals are often used for thiophene processing.

Table 3 shows a comparison of the chemical compositions of the hydrogenation products obtained by thiophene hydrogenation using systems containing 0.3 wt. % copper and copper oxide in the same mass fraction.

Table 3. Composition of the products of thiophene hydrogenation reaction

No. of experiment	Composition of the chemisorbent, wt. %				Thiophene conversion	Products*, %					
	Ratio ZnO/ (NH ₄) ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Cu	CuO		1	2	3	4	5	6
1	5:1	2	0.3	-	0.52	1.37	32.95	-	5.81	1.10	6.56
2	5:1	2	-	0.3	0.16	3.96	65.21	0.43	-	-	14.04

*1 – 1-hexanol; 2 – diethyl maleate; 3 – 2,3-diethoxypropionic acid; 4 – diethyl butanedioate; 5 – 2-*tert*-butyl-3,4,5,6-tetrahydropyridine; 6 – unidentified products

Conclusions

According to the experimental data presented in Table 3, the catalytic chemisorbent provides a thiophene conversion of about 0.52 and 0.16 when using copper and copper oxide, respectively.



This conversion efficiency allows residual amounts of organosulfur compounds in the gas to be effectively hydrogenated to trace levels. At the same time, the use of copper oxide as the active component of the catalytic chemisorbent allows obtaining diethyl maleate as the hydrogenation product of thiophene with high selectivity. The introduction of reduced copper into the chemisorbent ensures high catalytic activity. However, destructive hydrogenation results in a wide range of products of non-stoichiometric composition.

The introduction of copper(II) oxide into the chemisorbent composition allows granules to be formed with a strength of up to 24 N and a specific surface area of up to 38 m²/g, while the bulk density of the samples is about 0.7 g/cm³. When metallic copper is used instead of copper(II) oxide in the same proportions, the strength decreases to 17 N and the specific surface area to 32 m²/g, while the bulk density remains the same.

Thus, for the development of a catalytic chemisorbent based on zinc oxide, copper(II) oxide is the preferred additive due to its improved performance properties. However, the highest conversion was observed with the use of metallic copper.

Funding

The study was conducted within the framework of a government research assignment. Subject № FZZW-2024-0004. The research is coordinated with the R&D of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry for 2026.

Conflict of interest

The authors declare no conflicts of interest to report in this paper.

References

1. Hanbo C., Changhui Z., Yan Z., Tingsheng Z., Chaoyue X., Lei L., Jiahen W., Jinhua L., Abdolreza S., Jing B., Baoxue Z. Highly-efficient natural gas desulfurization and simultaneous H₂O₂ synthesis based on the electrochemical coupling reaction strategy. *J. Hazard. Mater.* 2024, 463, 132823. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.132823.
2. Kyoung-Jin K., Yeol-Lim L., Ga-Ram H., Seon-Yong A., Beom-Jun K., Sang S. L., Yukwon J., Hyun-Seog R. A study on the activity recovery behavior of noble metal catalysts against sulfur poisoning. *Catal. Today.* 2024, 425, 114361. DOI: 10.1016/j.cattod.2023.114361.
3. Christian F., Pekka S., Noora K., Esa K., Mari-Leena K.-S. Desulfurization of Biomass Syngas Using ZnO-Based Adsorbents: Long-Term Hydrogen Sulfide Breakthrough Experiments. *Energy Fuels*, 2020, 34, 3316-3325. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04276.
4. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V., Smirnov E.P., Gordina N.E., Rumyantsev R.N., Osadchaya T.Yu., Nikitin K.A. Synthesis and properties of catalytic chemisorbents based on zinc oxide with transition metal additives. *Rus. Chem. J.*, 2022, 66(4), 55. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.
5. Abhimanyu P., Mohsen R., Virginia S., Martin P.A., Marco G.B., Seyed S. M. Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends. *Sep. Purif. Technol.* 2022, 298, 121448. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121448.
6. Pivovarova N.A., Chudievich D.A., Karatun O.N., Lavrentieva T.A., Iskalieva S.K., Gibadullin R.F. Directions for improving desulfurization, drying and processing of natural gas. *Oil and Gas Technologies and Environmental Safety*, 2024, 3, 15-22. DOI: 10.24143/1812-9498-2024-3-15-22.
7. Ovezaliev B., Mukhammetberdiev A., Annageldiev D., Dzhumadurdyev Y. Natural gas purification. *Science and Worldview*, 2025, 43, 77-84.
8. Mohammad S.P., Hamed R. Desulfurization of natural gas by hydrodesulfurization followed by adsorption on ZnO-based materials. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2018, 59, 116-123.



9. **Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T.** Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Material*, 2014, 7(4), 2833-2881.
10. **Rumyantsev R.N., Melnikov A.A., Batanov A.A., Prozorov D.A., Ilyin A.A., Afineevsky A.V.** Influence of mechanochemical activity conditions on the physico-chemical properties of zinc oxide. *Glass and Ceramics*, 2020, 10, 41-46.
11. **Afanasyev S.V., Sadovnikov A.A., Hartman V.L., Obysov A.V., Dulnev A.V.** Industrial catalysis in gas chemistry. The monograph. Samara: ANO "SNC Publishing House", 2018, 160 pp.
12. **Salnikova N.V., Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Smirnov D.V., Smirnov E.P., Gordina N.E.** Zinc absorber with a given form factor: synthesis, physico-chemical and adsorption properties. *Rus. Chem. J.*, 2024, 68(3), 9-15. DOI: 10.6060/rcj.2024683.2.
13. **Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Talsi V.P., Likholobov V.A.** Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. *Appl. Catal., B*. 2012, 117, 177–184. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.01.014.
14. **Ruiz-Martínez J., J., Buurmans I.L., Knowles W.V., Van Der Beek D., Bergwerff J.A., Vogt, E.T., Weckhuysen B. M.** Microspectroscopic insight into the deactivation process of individual cracking catalyst particles with basic sulfur components. *Appl. Catal., A*. 2012, 419, 84–94. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.01.016.
15. **Apostolov S.A., Babash S.E., Belkina E.I., Berents A.D.** New handbook of a chemist and technologist. Raw materials and industrial products of organic and inorganic substances. Part I. St. Petersburg, NGO "Professional", 2002, 988 p. (in Russian).

Received 21.04.2026

Approved after reviewing 27.05.2026

Accepted 24.06.2026



WATER-DISPERSIBLE COATING MATERIAL FOR SPECIAL PURPOSES

I. G. Koltsov^{1,2}, A. A. Ilyin², A. E. Tereshko², A.V. Rundin²,
V. V. Miloslavskaya¹, M. V. Seliverstova¹, S.V. Vargasova², K. E. Dmitriev²

Ivan Germanovich Koltsov, Post-graduate Student, Head of the Group at ZAO "Yarli NPC"; **Alexander Alekseevich Ilyin**, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **Anastasia Evgenievna Tereshko**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Andrey Vladimirovich Rundin**, Master Student; **Valentina Vladimirovna Miloslavskaya**, Head of the Laboratory; **Margarita Viktorovna Seliverstova**, Engineer of the First Category; **Svetlana Viktorovna Vargasova**, Post-graduate Student; **Kirill Evgenievich Dmitriev**, Post-graduate Student

¹Yaroslavl Research and Production Company (ZAO "Yarli NPC"), Russia, Yaroslavl, 150044, 87, Oktyabrya pr.; saxarova@yarli.ru

²Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88, Moskovsky pr.; ilyinaa@ystu.ru

Keywords:

pigment paste,
cathophoretic primer,
pigment-to-binder
ratio

Abstract. The paper examines the effect of the pigment/binder ratio in the composition of a cataphoretic primer on the technological and operational properties of coatings. The optimal ratio range is 0.10-0.30. Under these parameters, there is a balance between the efficiency of electrodeposition, specific flow rate, and precipitation equivalent, the maximum level of corrosion resistance (1000 h in the salt spray chamber), high physico-mechanical, and color characteristics of coatings.

For citation:

Koltsov I.G., Ilyin A.A., Tereshko A.E., Rundin A.V., Miloslavskaya V.V., Seliverstova M.V., Vargasova S.V., Dmitriev K.E. Water-dispersible coating material for special purposes // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 143-151. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

The electrodeposition method for paint and varnish materials (PVMs) remains the one of the leading coating techniques [1]. It is explained by its significant advantages, including minimal PVM losses in mass production, impeccable coating quality on the metal products of complex shape, environmental safety, and a high degree of process automation [2]. Cathodic deposition provides higher protective properties of coatings compared to anodic one. The technology is developed and widely used for coating of the metal products [3–5]. However, the complex composition of waterborne paint and coating materials are challenging. Therefore, it is critically important to study the effect of the component ratio on the technological parameters of application and the performance properties of coatings during cathodic electrodeposition.

The purpose of the work is to study the effect of the pigment/binder ratio in the composition of a cataphoretic primer on the technological and operational properties of coatings.



The main binder of the cathophoretic primer was an aqueous dispersion of an epoxyamine adduct neutralized with acetic acid (Fig. 1). It contains a crosslinking agent (blocked toluylene diisocyanate), a catalyst (bismuth salt in an amount of 1.5 wt.%), and performance additives [6–8]. The aqueous dispersion of the epoxyamine adduct had the following characteristics: apparent viscosity 300 mPa·s; mass fraction of non-volatile matter 34.6 wt.%; density 1.05 g/cm³; flash point 97 °C; pH value 6.36; specific electrical conductivity 2066 μS/cm.

The pigment paste of the cathophoretic primer was the above-described binder with the following characteristics: apparent viscosity 6150 mPa·s; mass fraction of non-volatile matter 56.7 wt.%; density 1.02 g/cm³; flash point 58 °C; the addition of the pigment portion (titanium dioxide, kaolin, barium sulfate, carbon black, and performance additives) – the solids loading is 13.1 vol.% [9]. The pigment paste was dispersed using a Dispermat LC-110 immersion bead mill until a degree of dispersion of about 15 μm was achieved according to the grindometer gauge [10, 11]. The resulting pigment paste had the following characteristics: apparent viscosity 1750 mPa·s; mass fraction of non-volatile matter 45.3 wt.%; density 1.31 g/cm³; pH value 5.59.

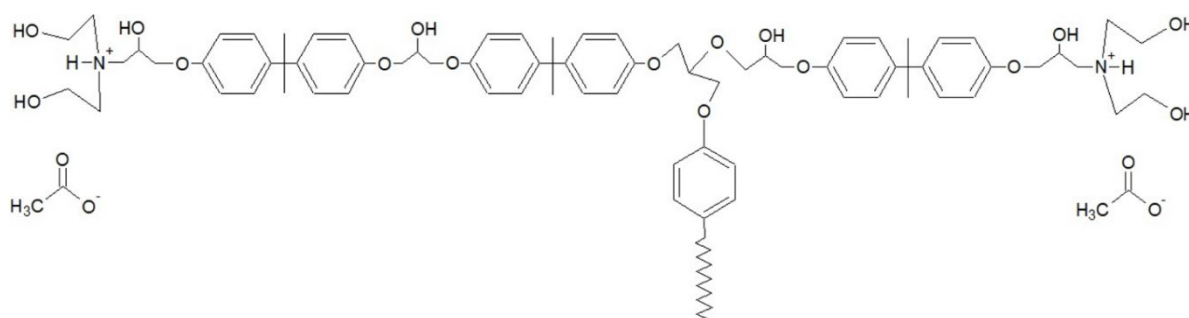


Fig. 1. General structural formula of the acetic acid-neutralized epoxy-amine adduct

Preparation of cathophoretic primer samples with different pigment-to-binder ratios was conducted by mixing the main binder and pigment paste to achieve 20.5 wt.% of the mass fraction of non-volatile matter. Desalinated water was used as a diluent [12]. The main binder was introduced into a container made of chemically inert plastic with desalinated water under stirring with a paddle stirrer at a peripheral speed of 1.5 m/s. We mixed the resulting blend for 15 minutes, then gradually added the pigment paste in small portions while stirring. We stabilized the cathodic electrodeposition primer for 24 hours with constant stirring using a paddle mixer at a peripheral speed of 1 m/s.

Eleven samples of cathophoretic primer with different pigment-to-binder ratios were prepared (Table 1).

Experimental part

The apparent viscosity of the primers was determined at a temperature of 23.0 ± 0.2 °C using a Brookfield viscometer (type A, spindle – disc No. 3) at 20 rpm [13]. The mass fraction of non-volatile matter was determined according to [14]; a sample weight is 1.0 ± 0.1 g; drying at 180 °C for 30 minutes. The density of the primers was determined according to [15] at 20 °C; the flash point in a closed cup was determined according to [16]. The acid value was



determined at a temperature of 25 °C according to [17]; the specific electrical conductivity is according to [18]; the degree of dispersion is according to [19]. The pigment-to-binder ratio was determined according to [20].

The primer coating was applied to 08ps steel plates measuring 70 × 150 mm with thicknesses of 0.8 mm and 0.2 mm; it was pre-coated with a zinc phosphate coating [21–24]. A 08Kh18N10 stainless steel plate [25] served as the counter electrode, with a cathode:anode area ratio of 4:1. A P-TRP-15-400 converter serving as DC power source provided voltages up to 400 V. The temperature of the cathophoretic primer working bath was maintained in the range of 30.0–30.5 °C. The coating application time in the electrodeposition bath was 135 s, during which the voltage was smoothly ramped up to the operating voltage over 15 s, followed by coating deposition in potentiostatic mode for 120 s. After application, the coating was rinsed with demineralized water and then placed in a drying oven. Curing was conducted at a temperature of 170 °C. The coated plates were conditioned at room temperature for 1 day before testing.

The appearance of the coating was determined according to [26]; the thickness of the obtained coatings was determined as follows: according to [27] and was 19–22 µm; the tensile strength of the coating by the Erichsen test according to [28]; the impact resistance of the coatings according to [29] on a U-1a device (direct impact); adhesion by the cross-cut test according to [30]; gloss according to [31]; roughness according to [32, 33]; the flexibility of the coating on bending according to [34] on 0.2 mm thick plates; color characteristics according to [35]; pencil hardness of the coating according to [36]. The throwing power was determined according to [37], method B. Resistance to 5% salt spray (corrosion creep from a scribe mark) (method B) was determined according to [38].

The L-panel test (LPT) was determined according to the procedure described in [39]. In this test, the difference in roughness, gloss, and coating thickness on horizontal and vertical surfaces was evaluated on a 100-point scale. Roughness was rated from 0 to 50 points, where 0 points corresponds to less than 2.5%, and 50 points corresponds to more than 125.0%. Gloss was rated from 0 to 35 points, where 0 points corresponds to less than 2.5%, and 35 points corresponds to more than 88.0%. Thickness was rated from 0 to 15 points, where 0 points corresponds to less than 2.5%, and 15 points corresponds to more than 38.0%. The overall L-panel test score in points was calculated using the formula: $LPT = RS + RG + RT$, where RS is the difference in roughness (R_a), points; RG is the difference in gloss, points; RT is the difference in thickness, points.

The specific consumption of the cathophoretic primer, deposition equivalent, and coulombic yield were determined according to the procedures described in [40, 41]. The washability of the wet electrophoretic film was determined according to [42].

Discussion of the results of the study

First of all, after stabilization of the cathophoretic primer solutions, the actual pigment-to-binder ratio, specific electrical conductivity, hydrogen ion concentration, and mass fraction of non-volatile matter were determined (Table 1).

**Table 1.** Selected characteristics of cathophoretic primer

Pigment-to-binder ratio		Specific electrical conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Hydrogen ion concentration (pH)	Mass fraction of non-volatile substances, %
calculated	actual			
0.00	0.00	1547	5.39	20.56
0.05	0.04	1552	5.35	20.70
0.10	0.09	1589	5.36	20.40
0.15	0.15	1641	5.34	20.36
0.20	0.19	1559	5.35	20.10
0.25	0.25	1530	5.41	20.36
0.30	0.29	1508	5.36	20.00
0.35	0.36	1631	5.41	20.47
0.40	0.40	1624	5.40	20.19
0.45	0.45	1551	5.37	20.62
0.50	0.48	1520	5.37	20.14

According to Table 1, all the listed parameters are at the same level. It indicates that the prepared compositions can serve as model systems for studying the effect of the pigment-to-binder ratio on the technological and performance properties of the developed cathophoretic primer. Slight deviations in the parameters are due to the measurement error of the instruments and the test methods.

Effect of the pigment-to-binder ratio on technological parameters.

According to Table 2, the operating voltage decreases by 30 V – from 260 to 230 V – after the introduction of the pigment paste into the aqueous composition (at a pigment-to-binder ratio exceeding 0.05) and remains constant upon further ratio increase. These are due to the presence of pigments in the compositions, which increase the electrophoretic mobility of the cathophoretic primer. However, a further increase in the pigment content in the primer does not affect the resistance of the wet film.

The deposition equivalent decreases with increasing pigment content in the primer. It indicates an improvement in the electro-kinetic properties of the system and makes the deposition process more efficient. The specific consumption of the primer increases with increasing pigment content due to the increase in coating density and composition viscosity. It requires a larger amount of material to achieve a given coating thickness.

Table 2. Technological properties of cathophoretic primer

Pigment-to-binder ratio										
0.00	0.04	0.09	0.15	0.19	0.25	0.29	0.36	0.40	0.45	0.48
Application voltage, V										
260	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Electrodeposition equivalent, C/g										
39.0	38.6	36.8	35.8	34.5	34.1	33.5	32.9	32.1	31.9	31.7
Specific consumption, $\text{g}/\text{m}^2\cdot\mu\text{m}$										
1.38	1.39	1.40	1.41	1.45	1.50	1.57	1.67	1.71	1.74	1.78
Coulombic yield, $\text{C}/\text{m}^2\cdot\mu\text{m}$										
53.8	53.7	51.5	50.5	50.0	51.2	52.6	54.9	54.9	55.5	56.4



The efficiency of cathophoretic primer electrodeposition, characterized by the coulombic yield, has a nonmonotonic dependence on the pigment-to-binder ratio. In the initial stage, up to a pigment-to-binder ratio of 0.20, a decrease in the coulombic yield is observed due to an increase in the electrical conductivity of the suspension. It accelerates the movement of charged particles and an increase in particle density, improving their electrophoretic mobility. Above this critical ratio, the coulombic yield begins to increase due to an increase in the viscosity of the composition. It hinders mass transfer of particles, and the formation of particle aggregates, reducing the effective mobility of charged components.

As a result of cathophoretic primer electrodeposition at all pigment-to-binder ratios, continuous wet films are formed that are not washed off upon re-immersion in the electrodeposition bath.

The pigment-to-binder ratio is optimal from a technological standpoint, providing a balance between efficiency and coating quality, is in the range of 0.10–0.30.

Effect of the pigment-to-binder ratio on the performance properties of coatings.

The pigment-to-binder ratio affects the decorative, physical-mechanical, and protective properties of cured cathophoretic coatings. The results of the studies are presented in Table 3.

At a pigment-to-binder ratio of up to 0.30, the coatings are uniform and smooth – free from craters, pinholes, and wrinkles. Exceeding this value leads to an increase in viscosity, deterioration of wet film flow, and the appearance of slight orange peel. A further increase in the ratio causes pronounced orange peel. However, craters, pinholes, and wrinkles are still not observed.

As expected, with an increase in the pigment-to-binder ratio of the cathophoretic primer, a tendency toward a decrease in coating gloss was observed. There is also a corresponding increase in arithmetic mean roughness (**R_a**), root mean square roughness (**R_q**), and the maximum height of profile (**R_z**). It is due to an increase in the concentration of pigments on the coating surface as they form micro-irregularities that scatter incident light.

The study of the color characteristics of cathophoretic coatings showed that at minimum pigment-to-binder ratios (0.00–0.04), transparent (lensing) coatings are formed with high lightness (L^* 53.56–38.95) and a yellow hue (h 86.84–78.65). An increase in the pigment content to 0.09–0.15 causes a sharp decrease in lightness to 37.41–36.96 and the onset of a shift in hue toward the blue-green region (h 237.18–247.79). With a further increase in pigment content (0.19–0.48), lightness stabilizes at 36.13–36.65, the hue definitively shifts to the blue-green range (h 254.13–260.40), and color saturation decreases – chromaticity (C^*) drops from 12.42 to 2.44. At the same time, the parameter a^* shifts from the positive region (0.69 at 0.00 – reddish tint) to the negative region (–0.41 at 0.48 – greenish), while the parameter b^* decreases from 12.41 (yellow) to –2.40 (blue-green), confirming a complex change in the color profile of the coating with increasing pigment content. Thus, starting from a ratio of 0.15 and above, the coating acquires a stable blue-greenish tint with reduced saturation and constant lightness.

With an increase in the pigment-to-binder ratio, the L-panel test score increases, indicating an influence of the geometry of the surface being coated: the difference in coating quality and in the amount of primer deposited on vertical and horizontal planes becomes more significant. This feature is noticeable when coating metal products with a complex shape. In such cases, it is necessary to increase the thickness of subsequent applied paint and coating layers to achieve a uniform coating on both horizontal and vertical surfaces of the metal product.



The introduction of the pigment paste into the aqueous composition decreases the throwing power of the primer due to a reduction in operating voltage (from 260 to 230 V) and increases the viscosity of the compositions.

Table 3. Performance properties of cathophoretic coatings

Pigment-to-binder ratio										
0.00	0.04	0.09	0.15	0.19	0.25	0.29	0.36	0.40	0.45	0.48
Appearance of coating										
Uniform, smooth, free from craters, pores and wrinkles							Uniform, with slight orange peel, free from craters, pinholes, and wrinkles	Uniform, with orange peel, free from craters, pores and wrinkles		
Gloss, gloss units, measurement angle 60°										
101-103	86-88	83-85	79-81	75-77	66-68	68-70	59-61	62-64	57-59	48-50
Roughness, μm										
Arithmetic average roughness (R _a)										
0.241	0.242	0.240	0.235	0.244	0.258	0.317	0.317	0.382	0.549	0.715
Root mean square roughness (R _q)										
1.473	1.632	1.535	1.462	1.633	1.781	1.940	2.116	2.229	3.100	4.077
Maximum height of profile (R _z)										
0.301	0.305	0.298	0.289	0.314	0.321	0.394	0.392	0.472	0.673	0.872
Colorimetric characteristics										
Lightness, L*										
53.56	38.95	37.41	36.96	36.81	36.64	36.65	36.64	36.32	36.42	36.13
a*										
0.69	0.46	-0.33	-0.48	-0.48	-0.47	-0.45	-0.45	-0.42	-0.43	-0.41
b*										
12.41	2.29	-0.51	-1.18	-1.67	-1.82	-2.04	-2.11	-2.24	-2.31	-2.40
C*										
12.42	2.34	0.60	1.27	1.74	1.88	2.09	2.15	2.28	2.35	2.44
h										
86.84	78.65	237.18	247.79	254.13	255.69	257.63	257.84	259.43	259.50	260.40
L-panel test, rating										
0	7	11	13	17	18	25	45	53	75	79
Penetration ability, cm										
21.3	20.8	20.9	21.0	20.8	20.9	20.8	20.6	20.5	20.1	19.8
Adhesion by cross-cut test, score										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tensile strength (Erichsen test), mm										
9.5	9.3	9.1	8.4	8.3	7.9	7.5	7.1	6.9	6.4	6.2
Impact resistance of coating, cm										
50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Bending elasticity of the coating, mm										
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Pencil hardness of the coating										
4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
Coating resistance in salt spray chamber, h										
500	620	620	840	1000	1000	1000	840	620	500	500



The tensile strength of the coating decreases with increasing pigment-to-binder ratio. It is attributed to an increase in stress concentration in the polymer phase around the solid pigment particles. The other studied physical-mechanical properties of the cathophoretic coatings (adhesion, impact resistance, flexibility, and pencil hardness) are at the same level and do not depend on the pigment-to-binder ratio.

The protective properties of the coatings were evaluated by resistance in a salt spray chamber (Table 3). With an increase in the pigment-to-binder ratio up to 0.29, an improvement in the anticorrosion properties of the coating is observed. It is due to the presence of pigments and fillers in the coating, forming an additional barrier against the penetration of corrosive substances. A further increase in pigment concentration in the primer decreases the resistance of the coatings in the salt spray chamber. It is associated with a deterioration in coating continuity and the formation of micropores and cracks due to internal stresses caused by a decrease in the binder fraction.

Conclusions

When studying the effect of the pigment/binder ratio in the composition of the cataphoresis primer on the technological and operational properties of the formed coatings, the optimal range of its variation of 0.10–0.30 was established. Under these conditions, a balance is achieved between the efficiency of electrodeposition (coulomb yield), specific consumption, and the equivalent of deposition of a cataphoretic primer. Within the limits of the range, coatings that have maximum resistance in the salt mist chamber – 1000 hours with rifling, excellent color, and physico-mechanical characteristics are formed. The data obtained make it possible to select the composition of the primer in terms of the required technological and operational properties.

Funding

The study was performed within the framework of the project "Modification of paint and varnish materials do not contain volatile organic compounds to improve technological and operational properties" under the YSTU development program as part of participation in the Priority 2030 program of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in 2026.

Conflict of interest

The authors declare no conflicts of interest to report in this paper.

References

1. **Krylova I.A., Kotlyarskiy L.B., Stul T.G.** Elektroosazhdeniye kak metod polucheniya lakokrasochnykh pokrytiy. Moskva: Khimiya, 1974, 135 s. (in Russian).
2. **Kvasnikov M.Yu., Tochilkina V.S., Rudkoscaya L.A., Krylova I.A., Pavlikhin S.Ye.** Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razvitiya metoda elektroosazhdeniya krasok i lakov na vodnoy osnove. Promyshlennaya pokraska: tekhnologii. materialy. oborudovaniye, 2008, 4, 6–11. (in Russian).
3. **Churilov Yu.V., Dolzhanskaya A.M., Silaeva A.A., Rodionova N.A., Tochilkina E.O., Kvasnikov M.Yu.** Synthesis of water-soluble epoxy-amine oligomers and development of coatings based on them by cathodic electrodeposition // *J. Sib. Fed. Univ., Chem.*, 2022, 14(3), 360–370. DOI: 10.17516/1998-2836-0244.



4. Kvasnikov M.Yu., Zamshin V.A., Kudlo V.L., Il'ina N.S., Chinov V.V., Nepochatov V.M. Novaya tekhnologiya polucheniya elektroforeticheskogo pokrytiya na detalyakh vertoletov, ekspluatiruyemykh v usloviyakh fretting-korrozii // *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*, 2019, 4(57), 49–55. Available at: https://journal.viam.ru/en/system/files/uploads/pdf/2019/2019_4_7.pdf (accessed 02.07.2026) (in Russian).
5. Sen S., Chatterjee A., Ramakanth D., Singh S.H., Maji P.K. Recent advances in cathodic electrodeposition coatings with special reference to resin materials: A comprehensive review. *Prog. Org. Coat.*, 2024, 190(23), 108387. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108387.
6. Usmanov G.A.U. Vybor podkhodyashchego svyazuyushchego dlya plenkoobrazuyushchey chasti gruntovki dlya katodnogo elektroosazhdeniya. *TEKhika*, 2020, (1), 30–33. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/vybor-podhodyashchego-svyazuyushchego-dlya-plenkoobrazuyushchey-chasti-gruntovki-katodnogo-elektroosazhdeniya/viewer> (accessed 02.07.2026) (in Russian).
7. Inakov T.K., Dolimova M.Ya., Makhammatova S.KH., Kosimov A., Inakov K.T.U. Perspektivy vybora podkhodyashchego svyazuyushchego dlya plenkoobrazuyushchey chasti gruntovki. *Biologicheskiye nauki i sel'skoye khozyaystvo*, 2020, (3-2), 37–40. DOI: 10.24411/2181-0761/2020-10132. Available at: <https://sciup.org/perspektivy-vybora-podhodjashhego-svjazujushhego-dlja-plenkoobrazujushhej-chasti-14125683> (accessed 02.07.2026) (in Russian).
8. Akar K.M., Rodnikov D.T., Gorbunova A.O., Kurova N.V., Malyavina Ya.M., Silayeva A.A. Issledovaniye stabil'nosti vodnykh sistem na osnove blokirovannykh izotsianatov dlya ispol'zovaniya v kataforeznykh pokrytiyakh, *Dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2024, 38(6), 8–10. (in Russian).
9. Churilov Yu.V., Silayeva A.A., Makarov A.V., Dolzhanskaya A.M. Razrabotka tekhnologii proizvodstva pigmentnoy pasty na osnove oligomera epoksiamina dlya polucheniya pokrytiy metodom katodnogo elektroosazhdeniya. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2022, 95(9), 1137–1142. DOI: 10.31857/S0044461822090055. Available at: https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=prikkhim&year=2022&vol=95&iss=9&file=PrikKhim_2209005Churilov.pdf (accessed 02.07.2026) (in Russian).
10. Vasyalina, A.A., Ozhiganov, V.V., Bakunin, D.O., Ilyin, A.A. Improving the dispersibility of water-dispersion primers *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2022, 3(4), 68–70. DOI: 10.52957/27821900_2022_04_68. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/article/81645/view> (accessed 02.07.2026).
11. Koltsov I.G., Ilyin A.A., Miloslavskaya V.V., Khlopotinin A.D. Technological and operational properties of cathodic electrodeposition primer. *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step.*, 2025, 6(2), 133–139. DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-133-139. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/article/100490/view> (accessed 14.07.2026).
12. GOST R 58144-2018. Voda distillirovannaya. Tekhnicheskiye usloviya. M.: Standartinform, 2019, 14 s. (in Russian).
13. GOST 25271-93. Plastmassy. Smoly zhidkiye, emul'sii ili dispersii. Opredeleniye kazhushcheysoy vyazkosti po Brukfil'du. M.: Izdatel'stvo standartov, 1994, 14 s. (in Russian).
14. GOST 31939-2012. Lakokrasochnyye materialy. Opredeleniye massovoy doli neletuchikh veshchestv. M.: Standartinform, 2014, 12 s. (in Russian).
15. GOST 31992.1-2012. Materialy lakokrasochnyye. Metod opredeleniya plotnosti. Chast' 1. Piknometricheskyy metod. M.: Standartinform, 2013, 12 s. (in Russian).
16. GOST 6356-75. Nefteprodukty. Metod opredeleniya temperatury vspyshki v zakrytom tige. M.: Izdatel'stvo standartov, 1994, 7 s. (in Russian).
17. GOST 33290-2023. Materialy lakokrasochnyye, primenyayemye v stroitel'stve. Obshchiye tekhnicheskiye usloviya. M.: Rossiyskiy institut standartizatsii, 2023, 20 s. (in Russian).
18. GOST 21119.7-75. Krasiteli organicheskiye i pigmenty neorganicheskiye. Metod opredeleniya udel'noy elektricheskoy provodimosti vodnoy vytyazhki. M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 1999, 2 s. (in Russian).
19. GOST 31973-2013. Materialy lakokrasochnyye. Metod opredeleniya stepeni peretira. M.: Standartinform, 2014, 11 s. (in Russian).
20. ISO 22553-16:2022. Paints and varnishes — Electro-Deposition coatings, Part 16: Pigment-binder ratio. G.: International Organization for Standardization, 2022, pp.4. (in Russian).
21. GOST 8832-2024. Materialy lakokrasochnyye. Metody polucheniya lakokrasochnogo pokrytiya dlya ispytaniya. M.: Rossiyskiy institut standartizatsii, 2024, 12 s. (in Russian).



22. **GOST 16523-97.** Prokat tonkolistovoy iz uglerodistoy stali kachestvennoy i obyknovennogo kachestv obshchego naznacheniya. Tekhnicheskiye usloviya. M.: Standartinform, 2008, 16 s. (in Russian).
23. **Ovchinnikova V.V., Nefedov N.I., Mazurova D.V., Abrashov A.A.** Issledovaniye vliyaniya sposobov obrabotki poverkhnosti na antikorroziynnye svoystva kataforeznogo pokrytiya na osnove gruntovki HR-4000ALB/HR-6000. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2023, 37(6), 94-96. (in Russian).
24. **GOST 9045-93.** Prokat tonkolistovoy kholodnokatanyny iz nizkouglerodistoy kachestvennoy stali dlya kholodnoy shtampovki. Tekhnicheskiye usloviya. M.: Standartinform, 1997, 13 s. (in Russian).
25. **GOST 5632-2014.** Legirovannyye nerzhavayushchiye stali i splavy korrozionno-stoykiye, zharostoykiye i zharoprochnyye. Marki. M.: Standartinform, 2015, 52 s. (in Russian).
26. **GOST R 51691-2008.** Materialy lakokrasochnyye. Emali. Obshchiye tekhnicheskiye usloviya. M.: Standartinform, 2009, 15 s. (in Russian).
27. **GOST 31993-2013.** Materialy lakokrasochnyye. Opreddeniye tolshchiny pokrytiya. M.: Standartinform, 2014, 16 s. (in Russian).
28. **GOST 29309-92.** Pokrytiye lakokrasochnyye. Opreddeniye prochnosti pri rastyazhenii. M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 2004. 7 s. (in Russian).
29. **GOST 4765-2024.** Materialy lakokrasochnyye. Metod opredeleniya prochnosti pokrytiya pri udare. M.: FGBU «Institut standartizatsii», 2024, 12 s. (in Russian).
30. **GOST 31149-2014.** Materialy lakokrasochnyye. Opreddeniye adgezii metodom reshchatogo nadreza. M.: Standartinform, 2014, 16 s. (in Russian).
31. **GOST 31975-2017.** Materialy lakokrasochnyye. Metod opredeleniya bleska lakokrasochnykh pokrytiy pod uglom 20°, 60°, 85°. M.: Standartinform, 2017, 24 s. (in Russian).
32. **GOST R 71448-2024.** Optika i fotonika. Sherokhovatost' poverkhnosti. Parametry i tipy napravleniy nerovnostey poverkhnosti. M.: FGBU «Institut standartizatsii», 2025, 12 s. (in Russian).
33. **GOST 19300-86.** Sredstva izmereniy sherokhovatosti poverkhnosti profil'nym metodom. Profilografy-profilometry kontaktnyye. Tipy i osnovnyye parametry. M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 1996. 11 s. (in Russian).
34. **GOST 6806-2024.** Materialy lakokrasochnyye. Metod opredeleniya elastichnosti plenki pri izgibe. M.: FGBU «Institut standartizatsii», 2024, 13 s. (in Russian).
35. **GOST R 71216-2024.** Materialy lakokrasochnyye. Kolorimetriya. Izmereniye tsveta. Raschet tsvetovykh razlichiy i indeksa metamerii. M.: FGBU «Institut standartizatsii», 2024, 33 s. (in Russian).
36. **GOST R 54586-2011.** Materialy lakokrasochnyye. Metod opredeleniya tvordosti pokrytiya po karandashu. M.: FGUP «Standartinform», 2012, 12 s. (in Russian).
37. **GOST R 9.413-2007.** Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i starenia (YESZKS). Pokrytiya lakokrasochnyye. Opreddeniye pronikayushchey sposobnosti vodorazbavlyayemykh lakokrasochnykh materialov pri elektroosazhdenii. M.: FGUP «Standartinform», 2020, 12 s. (in Russian).
38. **GOST 9.401-2018.** Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i starenia. Pokrytiya lakokrasochnyye. Obshchiye trebovaniya i metody uskorennykh ispytaniy na stoykost' k vozdeystviyu klimaticheskikh faktorov. M.: Standartinform, 2018. – 122 s. (in Russian).
39. **ISO 22553-16:2022.** Paints and varnishes — Electro-Deposition coatings, Part 12: Sedimentation on horizontal areas. G.: International Organization for Standardization, 2020, pp.12. (in Russian).
40. **ISO 22553-14:2022.** Paints and varnishes — Electro-Deposition coatings, Part 14: Determination of deposition behaviour. G.: International Organization for Standardization, 2021, pp.6.
41. **Brok T., Groteklaus M., Mishke P.** Yevropeyskoye rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytiyam. M.: Peynt-Media, 2015, 378 s. (in Russian).
42. **ISO 22553-13:2022.** Paints and varnishes — Electro-Deposition coatings, Part 13: Determination of re-solving behaviour. G.: International Organization for Standardization, 2021, pp.6.

Received 02.07.2026

Approved after reviewing 30.07.2026

Accepted 11.08.2026



SYNERGISTIC AND ANTAGONISTIC EFFECTS IN THE INTERACTION OF IONIC AND NONIONIC SURFACTANT SYSTEMS

A.N. Kolosova^{1,2}, A.E. Tereshko¹, A.A. Ilyin¹

Anastasia Nikolaevna Kolosova, Postgraduate Student, Environmental Engineer, EkoTsentr, OOO; Anastasia Evgenyevna Tereshko, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Alexander Alekseevich Ilyin, Doctor of Chemical Sciences, Professor

¹Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; lyapisnуска@yandex.ru

²EkoTsentr, OOO, 150040, Russia, Yaroslavl, Nekrasova str., 68

Keywords:

surfactants, ionic
surfactants, neoinogenic
surfactants, synergetic
effect, polarity, critical
concentration of micelle
formation, surface activity,
adsorption.

Abstract. Synergistic or antagonistic effects of ionic (IS) and nonionic surfactants (NS) at various ratios was evaluated. The interaction of the surfactants was assessed by the following parameters: critical micelle concentration (CMC), surface activity, limiting adsorption at the phase interface, and molecular area. As a result, more polar nonionic surfactants (glycerol, PEG-4000) have a stronger synergistic effect in the system with ionic surfactants. The obtained research results can be used in regulating the properties of water-dispersion paint and coating materials.

For citation:

Kolosova A.N., Tereshko A.E., Ilyin A.A. Synergistic and antagonistic effects in the interaction of ionic and nonionic surfactant systems // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 152-158. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

Modern production of detergents, emulsions, water-dispersion paint, coating materials, and petroleum products is based on the use of multicomponent systems. The addition of ionic (IS) and nonionic (NS) surfactants to a formulation ensures a synergistic effect with their correlation. For example, it can improve wetting and stabilize dispersed systems. One of the issues is the lack of information on the nature of the interaction of ionic and nonionic surfactants [1–5]. Understanding the type of interaction occurs (synergistic or antagonistic ones) in an IS–NS pair is of particular importance. It is relevant for reducing the consumption of expensive components of paint and coating materials, identifying the deterioration of the properties of such a system, or forecasting their properties [6–8].

One of the main issues is the absence of criteria to forecast whether the mixing of ionic and nonionic surfactants will form a stable system (enhanced stabilization, reduced surface tension) or deteriorate the aggregative stability of the system.



Therefore, the purpose of this study is to analyze the conditions for the manifestation of interaction or antagonism in mixtures of ionic and nonionic surfactants, identifying a relationship between the composition of the mixture and the properties of the system (surface activity, critical micelle concentration (CMC)) [9–13].

Objects of the research

The objects of the study were ionic and nonionic surfactants. The following ones were taken as nonionic surfactants: polyvinyl alcohol (PVA) [14], glycerol, carboxymethyl cellulose (CMC), OP-7, and polyethylene glycol with a molecular mass of 4000 (PEG-4000). For the study of ionic surfactants, the following ones were selected: a silicone defoamer based on polysiloxanes and polyglycols (BYK-21), a hydrophobically modified polyurethane thickener (Acrysol 2020), a polymeric dispersant (based on polyacrylic acid) (Orotan-731A), a polymeric dispersant (based on polyacrylic acid) (Orotan-681), sulfanol, sodium tripolyphosphate, and ethoxylated alcohol (OS-20). The degree of influence of the surfactants was assessed by comparing the following parameters: CMC [15], surface activity, limiting adsorption, and molecular area at the phase interface.

The critical micelle concentration and surface activity of the surfactants were calculated using the dependences of the surface tension of aqueous surfactant solutions on their concentration. The surface tension of aqueous surfactant solutions was determined by the Wilhelmy method. The limiting adsorption at the solution–air interface and the molecular area of the surfactant were determined using the Shishkovsky equation.

Study results

To study synergistic and antagonistic effects, the properties of ionic and nonionic surfactants in aqueous solutions were analyzed [14]. Table 1 presents the results.

Table 1. Properties of ionic surfactants

Name of ionic surfactants	CMC, g/L	Surface activity, mN/m	Limiting adsorption value, g/m ²	Molecular area of the surfactant, m ²
BYK-21	0.09	0.37	$1.97 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-21}$
acrisol2020	0.05	0.15	$1.31 \cdot 10^{-4}$	$12.8 \cdot 10^{-21}$
Orotan-681	0.02	0.30	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$13.5 \cdot 10^{-21}$
Orotan-731A	0.23	0.37	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$10.9 \cdot 10^{-21}$
Sulfanol	0.20	0.44	$1.07 \cdot 10^{-4}$	$15.5 \cdot 10^{-21}$
Sodium tripolyphosphate	0.10	0.20	$9.03 \cdot 10^{-5}$	$18.4 \cdot 10^{-21}$
OC-20	0.05	0.27	$1.52 \cdot 10^{-4}$	$10.9 \cdot 10^{-21}$
PVA	0.09	0.32	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$14.5 \cdot 10^{-21}$
OP-7	0.13	0.5	$1.48 \cdot 10^{-4}$	$11.2 \cdot 10^{-21}$
CMC	0.11	0.20	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$10.4 \cdot 10^{-21}$
PEG-4000	0.07	0.21	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$9.65 \cdot 10^{-21}$



As a result, OP-7 (0.50 mN/m), sulfanol (0.44 mN/m), and BYK-21 (0.37 mN/m) possess the highest surface activity in aqueous solutions. These surfactants are capable of effectively reducing the surface tension of aqueous systems at low concentrations. The lowest surface activity had by Acrisol 2020 (0.15 mN/m), sodium tripolyphosphate, and CMC (0.20 mN/m each). These surfactants are more prone to micelle formation in the bulk rather than at the phase interface. The lowest CMC is observed for Orotan-681 (0.015 g/L). It indicates high hydrophobicity and the ability to form micelles at low concentrations. The molecular area of the surfactants varies from $8.4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ (BYK-21) to $18.4 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ (sodium tripolyphosphate). The surfactants with a higher surface activity value exhibit a smaller molecular area. It indicates a denser packing of surfactant molecules at the phase interface.

The study of synergistic and antagonistic effects of ionic and nonionic surfactants was conducted by introducing ionic surfactants into aqueous solutions of nonionic surfactants: PVA, glycerol, CMC, OP-7, and PEG-4000 at various concentrations (0.2%; 0.5%; 1%).

Table 2 presents the results of the study of ionic surfactants properties in a PVA medium at concentrations of 0.2%, 0.5%, and 1%.

Table 2. Properties of nonionic surfactants in aqueous solutions of PVA.

Ionic surfactants	CMC, g/L			Surface activity, mN/m			Limiting adsorption value, g/m ² ·10 ⁴			Molecular area of the surfactant, m ² ·10 ²¹		
	Concentration of PVA solution, wt. %											
	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
BYK-21	0.13	0.19	0.16	0.59	0.63	0.62	1.71	1.43	1.73	9.69	11.6	9.61
Acrisol2020	0.81	0.82	0.81	0.33	0.31	0.26	1.62	1.44	1.35	10.2	11.5	11.5
Orotan-731A	0.10	0.05	0.12	0.27	0.22	0.42	1.42	1.54	1.24	11.3	10.4	12.9
Orotan-681	0.05	0.16	0.05	0.42	0.16	0.18	1.32	1.50	1.54	12.6	11.1	10.7
Sulfanol	0.07	0.28	0.10	0.33	0.50	0.38	1.55	1.58	1.70	10.4	10.2	9.45
Sodium tripolyphosphate	0.08	0.13	0.23	0.16	0.26	0.10	1.60	1.75	1.71	10.0	9.2	9.39
OC-20	0.07	0.14	0.08	0.38	0.39	0.41	1.04	1.36	1.39	12.2	10.9	11.9

According to Table 2, the surface activity of most ionic surfactants in the presence of PVA is lower than in water. The exceptions are BYK-21, Acrisol 2020, and OS-20. They demonstrate a certain increase in surface activity. For example, for BYK-21, the surface activity increases almost twofold (from 0.37 to 0.59–0.63 mN/m). It indicates that BYK-21 responds positively to the presence of PVA, possibly forming mixed adsorption layers at the phase interface. The limiting adsorption for BYK-21 at 0.2% PVA is $1.71 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2$. It is lower than in water ($1.97 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2$), i.e., PVA molecules occupy part of the interfacial surface. The molecular area increases in a 0.5% PVA solution for BYK, Acrisol 2020, Orotan 681, and sulfanol. Then, with an increase in the PVA solution concentration to 1%, it decreases.

Table 3 presents the results of the study of ionic surfactants properties in aqueous solutions of glycerol.

**Table 3.** Properties of nonionic surfactants in aqueous solutions of glycerol.

Ionic surfactants	CMC, g/L			Surface activity, mN/m			Limiting adsorption value, g/m ² ·10 ⁴			Molecular area of the surfactant, m ² ·10 ²¹		
	Concentration of glycerol solution, wt. %											
	0.2	0.5	1	0.1	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
BYK-21	0.10	0.11	0.06	0.58	0.63	0.56	1.60	1.64	1.53	10.4	10.1	10.9
acrisol2020	0.08	0.07	0.16	0.52	0.55	0.57	1.39	1.36	1.43	11.9	12.2	11.6
Orotan-731A	0.05	0.08	0.11	0.41	0.43	0.48	1.64	1.36	1.92	9.8	11.8	8.4
Orotan-681	0.06	0.19	0.11	0.55	0.54	0.54	1.19	1.39	1.55	14.0	11.9	10.7
Sulfanol	0.78	0.1	0.10	0.53	0.55	0.55	1.33	0.88	1.68	12.1	18.3	9.6
Sodium tripolyphosphate	0.05	0.07	0.07	0.55	0.57	0.57	1.75	1.23	1.32	9.2	13.0	12.2
OC-20	0.05	0.09	0.05	0.59	0.59	0.59	1.51	1.79	1.50	11.0	9.3	11.0

According to Table 3, the presence of glycerol in aqueous systems increases the surface activity of ionic surfactants compared to aqueous solutions. Thus, Acrisol 2020 with a surface activity of only 0.15 mN/m in water reaches a value of 0.516 mN/m in the presence of glycerol; the surface activity value of sodium tripolyphosphate increases from 0.200 mN/m to 0.546 mN/m. For BYK-21, an increase in the surface activity value from 0.37 mN/m to 0.58–0.63 mN/m is observed. The value of limiting adsorption at the ionic surfactant solution-air interface in the presence of glycerol does not always increase. However, the molecular area of many ionic surfactants decreases. For example, the molecular area of sulfanol decreases from $15.5 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ (in water) to $12.1 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ (in 0.2% glycerol solution) and even to $9.57 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ (in 1% glycerol solution). It shows denser packing of ionic surfactant molecules at the phase interface. The molecular area of Orotan-681 decreases from $13.5 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ to $14\text{--}10.7 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ in the presence of glycerol.

Glycerol is a polar medium forming a branched network of hydrogen bonds. As a result, it binds free water molecules, reducing the solubility of ionic surfactants in the bulk and forcing them to concentrate at the phase interface. It increases the surface activity values of ionic surfactants. Therefore, glycerol is a universal synergist for the studied ionic surfactants.

Table 4 presents the results of the study of ionic surfactants properties in a CMC medium.

Table 4. Properties of nonionic surfactants in aqueous solutions of CMC.

Ionic surfactants	CMC, g/L			Surface activity, mN/m			Limiting adsorption value, g/m ² · 10 ⁴			Molecular area of the surfactant, m ² · 10 ²¹		
	Concentration of CMC solution, wt. %											
	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
BYK-21	0.10	0.06	0.11	0.58	0.61	0.62	1.55	1.47	1.36	10.7	11.3	12.2
acrisol2020	0.09	0.05	0.08	0.59	0.58	0.60	1.02	1.57	1.27	16.3	10.6	13.1
Orotan-731A	0.08	0.06	0.10	0.43	0.44	0.47	1.39	1.69	1.43	11.6	9.54	11.2
Orotan-681	0.05	0.08	0.27	0.29	0.45	0.42	1.51	1.21	1.71	10.0	13.7	9.72
Sulfanol	0.05	0.10	0.09	0.52	0.52	0.51	1.62	1.43	1.19	9.95	11.2	13.5
Sodium tripolyphosphate	0.05	0.08	0.05	0.42	0.47	0.42	1.66	1.08	1.56	9.69	14.9	10.3
OC-20	0.09	0.08	0.09	0.63	0.62	0.61	1.42	1.54	1.47	11.7	10.8	11.3



In CMC, the values of the parameters increase for Acrysol 2020 and OS-20. It may be due to the CMC promotion of ionic surfactant molecules orientation at the phase interface, formation of hydrogen bonds between the hydroxyl groups of the ionic surfactants and the carboxyl groups of CMC.

The decrease in the surface activity of sulfanol in the presence of CMC may be due to the influence of the negatively charged carboxyl groups of CMC, interacting with the anionic part of the sulfanol molecules. As a result, the concentration of surface-active surfactant anions in the system decreases. The molecular area for sulfanol increases from $10.9 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ (in 0.2% CMC solution) to $13.5 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ (in 1% CMC solution). It indicates a looser packing of sulfanol molecules at the phase interface. The surface activity of Orotan-731A and Orotan-681 in the CMC medium decreases. Thus, in the presence of CMC, selective synergistic effect of ionic surfactants is observed. It improves the surface properties of OS-20, Acrysol 2020, and BYK-21, but worsens the properties of the other ionic surfactants.

Table 5 presents the results of the study of ionic surfactants properties in an OP-7 medium.

Table 5. Properties of nonionic surfactants in aqueous solutions of OP-7.

Ionic surfactants	CMC, g/L			Surface activity, mN/m			Limiting adsorption value, g/m ² · 10 ⁴			Molecular area of the surfactant, Å · 10 ²¹		
	Concentration of OP-7 solution, wt. %											
	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
BYK-21	0.09	0.07	0.17	0.59	0.60	0.62	1.41	1.48	1.66	11.8	11.2	9.98
acrisol2020	0.09	0.89	0.06	0.49	0.52	0.49	1.67	1.45	1.64	9.95	11.5	10.1
Orotan-731A	0.18	0.10	0.05	0.51	0.51	0.50	1.50	1.43	1.28	10.7	11.3	12.5
Orotan-681	0.13	0.10	0.11	0.49	0.49	0.51	1.32	1.58	1.40	12.6	10.5	11.9
Sulfanol	0.08	0.06	0.05	0.48	0.49	0.50	1.75	1.47	1.57	9.17	10.9	10.2
Sodium tripolyphosphate	0.07	0.09	0.07	0.49	0.49	0.36	1.52	1.48	1.60	10.6	10.4	10.0
OC-20	0.16	0.17	0.07	0.52	0.54	0.52	1.60	1.50	1.44	10.4	11.1	11.5

According to Table 5, compared with aqueous solutions, an increase in surface activity in the presence of OP-7 is observed for many ionic surfactants. The most noticeable synergistic effect is observed for ionic surfactants that were less active in water (Acrysol 2020, sodium tripolyphosphate). In fact, OP-7 levels out all the parameters of the ionic surfactants; the surface activity varies within the range from 0.51 mN/m to 0.60 mN/m. The limiting adsorption for many surfactants in OP-7 remains at the level of $1.4\text{--}1.7 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2$. It indicates a dense arrangement of ionic surfactant molecules at the phase interface.

Table 6 presents the results of the study of ionic surfactants properties in a PEG-4000 medium. The table shows that the presence of PEG-4000 increases the surface activity value of all ionic surfactants. The most noticeable improvement in the parameters is observed for Acrysol 2020, sodium tripolyphosphate, and OS-20. Polyethylene glycol is capable of forming micelles with certain ionic surfactants due to hydrophobic interactions. However, for sulfanol, the surface activity value decreases in the presence of PEG-4000. Thus, sulfanol is an exception compared to the other ionic surfactants. In PEG-4000, the activity of sulfanol varies from 0.470 to 0.472 mN/m.

**Table 6.** Properties of nonionic surfactants in aqueous solutions of PEG-4000.

Ionic surfactants	CMC, g/L			Surface activity, mN/m			Limiting adsorption value, g/m ² · 10 ⁴			Molecular area of the surfactant, Å · 10 ²¹		
	Concentration of PEG-4000 solution, wt. %											
	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1	0.2	0.5	1
BYK-21	0.06	0.10	0.08	0.56	0.56	0.58	1.66	1.52	1.66	9.98	10.9	10.0
acrisol2020	0.08	0.10	0.17	0.47	0.48	0.49	1.52	1.42	1.58	10.9	11.7	10.5
Orotan-731A	0.11	0.11	0.05	0.54	0.53	0.55	1.39	1.74	1.62	11.6	9.24	9.95
Orotan-681	0.07	0.10	0.05	0.52	0.49	0.46	1.40	1.43	1.47	11.8	11.7	11.3
Sulfanol	0.09	0.11	0.10	0.47	0.46	0.47	1.85	1.71	1.55	8.7	9.4	10.4
Sodium tripolyphosphate	0.05	0.14	0.12	0.54	0.54	0.54	1.73	1.81	1.64	9.3	8.87	9.97
OC-20	0.06	0.09	0.11	0.56	0.58	0.55	1.52	1.69	1.69	10.9	9.8 ¹	9.84

PEG-4000, like glycerol, is more polar compared to the other studied nonionic surfactants. It can form hydrogen bonds with water molecules, reducing the degree of interaction of the ionic surfactants with water molecules.

Conclusion

Based on the data presented above, the greatest synergistic effect is observed in PEG-4000, OP-7, and glycerol. In CMC, selective synergistic effect is observed; in PVA, antagonistic effect is observed for most ionic surfactants.

PVA possesses high surface activity. It occupies sites at the phase interface, preventing the surfactants from adsorbing. Thus, a decrease in the surface activity of ionic surfactants, an increase in CMC, and an increase in molecular area are observed.

Glycerol and PEG-4000 are a more polar medium due to the presence of hydrogen bonds. Surfactants adsorb more densely, and the molecular area decreases. It is a universal positive effect for all surfactants.

To improve the properties in water-dispersion systems, glycerol, PEG-4000, OP-7, and CMC in pair with Acrisol 2020 or OS-20, PVA in pair with BYK-21 or sulfanol at a concentration of 0.5%, could be used as the medium.

Based on the results obtained, we can make recommendations for formulating water-dispersion paint and coating materials to select the most effective surfactant system and reduce costs.

Funding

The study was performed within the framework of the project 'Modification of paint and varnish materials do not contain volatile organic compounds to improve technological and operational properties' under the YSTU development program as part of participation in the Priority 2030 program of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in 2026.



References

1. **Baranova V.I., Bibik E.E., Kozhevnikova N.M., Malov V.A.** Laboratory Manual on Colloid Chemistry. Moscow: Vysshaya Shkola, 1983, 215 p. (in Russian).
2. **GOST 6709-72.** Distilled water. Technical specifications. Moscow: Standartinform, 1997. (in Russian).
3. **Rusanov A.I., Shchekin A.K.** Micellization in surfactant solutions: monograph. 2nd ed., revised. St. Petersburg: Lan, 2022, 612 p. (in Russian).
4. **Mirgorodskaya A.B., Kushnazarova R.A., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya.** Mixed Micellar Solutions of Hexadecylpiperidinium Surfactants and Tween 80: Aggregation Behavior and Solubilizing Properties. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, 94, 1902–1907. DOI: 10.1134/S0036024420090198.
5. **Kuryashov D.A., Luzhetsky A.V., Zakharov S.V., Kashapov R.R., Yatskevich E.I., Vagapov B.R.** Self-organization in mixed micellar solutions of zwitterionic and anionic surfactants. *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2013, 16(1), 32–36. (in Russian).
6. **Abramzon A.A., Gaevoy G.M.** Surfactants. Leningrad: Khimiya (Leningrad Branch), 1979, 376 p. (in Russian).
7. **Rusanov A.I.** Micellization in Surfactant Solutions. Amsterdam: Harwood Academic Publishers (CRC Press), 1998. 326 p.
8. **Lange K.R.** Surfactants: A Practical Handbook. Munich: Hanser Publishers, 1999.
9. **Mansuraeva L.M., Yusupova I.I., Bulaev S.A.** Surfactants: properties and application. *Vestnik Magistratury*, 2022, 2-1(125), 30–35. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/poverhnostno-aktivnye-veschestva-svoystva-i-primenenie> (accessed at 23.05.2026). (in Russian).
10. **Voyutsky, S.S.** Course of colloid chemistry. Ed. 2nd, revision and supplement. M. : Khimiya, 1975. 512 p. (In Russian).
11. **Kudelkina E.O.** Synergistic action of surfactants in the processes of obtaining microemulsion systems. Advanced Science: Proceedings of the XV International Scientific and Practical Conference. Penza: Nauka i Prosveshchenie, 2020, pp. 18–20. (in Russian).
12. Micellization. Chemical Encyclopedia, Vol. 3. Moscow: Bolshaya Rossiyskaya Entsiklopediya, 1992, 95–96. (in Russian).
13. **Frolov Yu.G.** Course of Colloid Chemistry. Surface Phenomena and Disperse Systems. Moscow: Khimiya, 1989, 464 p. (in Russian).
14. **GOST 10779-78.** Polyvinyl alcohol. Technical specifications. Moscow: Izd-vo Standartov, 1987, 24 p. (in Russian).
15. **GOST 29232-91.** Anionic and nonionic surfactants. Determination of the critical micelle concentration. Method for determining surface tension using a plate, stirrup, or ring. Moscow: IPK Izd-vo Standartov, 2004, 7 p. (in Russian).

Received 22.06.2026

Approved after reviewing 06.07.2026

Accepted 08.09.2026



Scientific article

UDC 543.422.8:661.18

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-159-167

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF FATTY ACID DIETHANOLAMIDES BASED ON VEGETABLE OILS: PROCESS KINETICS AND ANALYTICAL CONTROL

K. A. Volzhankina¹, V. Y. Nevinit syn¹, Ya. I. Doronin², Ya. N. Chutkova¹,
N. E. Galanin¹

Ksenia Alekseevna Volzhankina, Master's Student; Vladimir Yurievich Nevinit syn, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Yaroslav Igorevich Doronin, Head of the Central Laboratory; Yana Nikolaevna Chutkova, Master's Student; Nikolai Evgenievich Galanin, Doctor of Chemical Sciences, Professor

¹ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, 7, Sheremetevsky pr., kseniyavolzhankina@mail.ru

² Skoropuskovsky synthesis, AO, 141364, Russia, Moscow region, Sergiev Posad district, Skoropuskovsky village, 63, p. 2; tangar09@mail.ru

Keywords:

diethanolamides, vegetable oils, amidation, gas chromatography, potentiometric titration, reaction kinetics, surfactants, activation energy, selectivity, synthesis

Abstract. The paper presents the results of a comprehensive study of fatty acid diethanolamides (FADEA) synthesis from three types of vegetable raw materials: coconut, palm kernel, and sunflower oils of RBD grade. The fatty acid composition of the starting oils and the resulting amidation products were determined by gas chromatography on a Chromatek-Crystal 5000.2 analytical system. The coconut and palm kernel oils are characterized by a high content of lauric (47.8–50.8%) and myristic (15.8–18.0%) acids. It ensures the high foaming properties of the corresponding FADEA. Sunflower oil contains predominantly oleic and linoleic acids (88.4%), providing thickening and emulsifying characteristics. The synthesis of FADEA was conducted at a temperature of 100–125 °C under a nitrogen atmosphere using NaOH catalyst (0.1–0.5 wt.%). Kinetic studies showed 3–4 hours as an optimal reaction time. Further the concentration of free diethanolamine (DEA) stabilizes. We determine the free DEA content by two methods: potentiometric titration and gas-liquid chromatography (GC). The GC method for monitoring the DEA content is the most effective one. The obtained FADEA samples meet consumer requirements: free DEA content 4.6–5.5%, acid value 1.50–2.82 mg KOH/g, Gardner color scale 3–4. The values of the apparent activation energy of the amidation reactions for the studied oils (64–71 kJ/mol) and the selectivity of formation of the target diethanolamides (93.8–96.1% at 100 °C) were calculated.

For citation:

Volzhankina K.A., Nevinit syn V.Y., Doronin Ya.I., Chutkova Ya.N., Galanin N.E. Synthesis and physicochemical characterization of fatty acid diethanolamides based on vegetable oils: process kinetics and analytical control // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 159-167. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>



Introduction

The modern chemical industry is transforming by tightening of the environmental standards [1] and growing consumer demand for biodegradable products [2, 3]. In the surfactant sector, there is a trend toward replacing traditional synthetic components with counterparts derived from renewable raw materials [4–6]. Fatty acid diethanolamides (FADEA) represent a promising class of nonionic surfactants obtained by the condensation of fatty acids (FA) of vegetable oils with diethanolamine [7–9].

These compounds possess a set of valuable properties: high foaming ability, thickening effect, emulsifying activity, and a mild effect on the skin [10–12]. FADEA demonstrate a high rate of biodegradation ($\geq 90\%$ over 28 days according to OECD 301B). Therefore, they are more effective ones in terms of the environmental safety [12, 13].

A considerable number of studies have been devoted to the synthesis of fatty acid amides of vegetable oils. Thus, Karpeeva I.E. et al. [14] studied the amidation of sunflower oil, demonstrating the possibility of obtaining products with high foaming characteristics at a temperature of 110–130 °C. Protopopov A.V. et al. [15] optimized the reaction conditions involving palm oil; however, the kinetic parameters of the process were not considered in their work. Lutfullina G.G. et al. [8, 10] studied the synthesis of nonionic surfactants based on corn oil, focusing on the rheological properties of the final compositions. Works [16–21] are devoted to the use of FADEA as corrosion inhibitors and antimicrobial additives. However, the issues of kinetic modeling and the influence of the temperature regime on the selectivity of the process are covered in them only fragmentarily.

Thus, optimization of the technology for producing FADEA to improve a product quality is an urgent task. Therefore, the aim of this work is to develop a procedure for the synthesis of FADEA from various vegetable oils, study the kinetics of the amidation process, and search for analytical methods for monitoring the free DEA content.

As a result, a comparative kinetic analysis of the synthesis of FADEA from three vegetable oils (coconut, palm kernel, and sunflower) for the first time was conducted under unified experimental conditions. Two analytical methods (potentiometry and GC) were proposed for monitoring free DEA, considering the influence of by-product amino esters on the analysis result. The optimal temperature regime was tested to minimize the formation of by-products without a significant decrease in the process rate.

Experimental part

For the synthesis, vegetable oils of RBD grade (refined, bleached, and deodorized) from the manufacturer RusAgro (Russia) were used: coconut, palm kernel, and pressed (sunflower) oils; diethanolamine (DEA) of 'pure' grade with a main substance content of $\geq 99.0\%$ (GOST 10626-76). The catalyst was sodium hydroxide (NaOH) (chemically pure) grade (GOST 4328-77). Gaseous nitrogen of special purity (GOST 9293-74) was used.

The fatty acid composition of the vegetable oils was determined by gas chromatography on a Chromatek-Crystal 5000.2 system with an HP-5MS capillary column (30 m $\times$ 0.25 mm). Conditions: injector temperature 270 °C; column program: 150 °C (2 min) $\rightarrow$ 10 °C/min $\rightarrow$



270 °C (20 min); FID detector, 300 °C; carrier gas – helium, 1.0 mL/min. Samples of the oils and diethanolamides were preliminarily methylated with a methanolic HCl solution (5%) at 70 °C for 2 hours to obtain fatty acid methyl esters (FAME). Peak identification was conducted by the retention time of standard samples of individual fatty acid methyl esters.

Determination of free DEA in the synthesized diethanolamide samples. Potentiometric titration: a weighed portion of 1.5–2.0 g was dissolved in 30 cm³ of isopropanol, 20 cm³ of water indicators phenolphthalein and bromocresol green were added; the solution was titrated with 0.1 N HCl with potential recording on an EV-74 ion meter. The mass fraction of free DEA (X , %) was calculated using the formula:

$$X = \frac{V * k * 0.0105}{m} * 100\%$$

where V is the volume of titrant, cm³; k is the correction factor; m is the mass of the weighed portion, g.

The limits of relative error of the potentiometric titration method were $\pm 3.5\%$ (at a confidence level of 0.95).

Gas chromatographic analysis of the synthesized diethanolamides was performed on the same chromatograph using an internal standard (1,4-butanediol). The analysis was conducted for the content of free diethanolamine and glycerol in the synthesized product. Samples were dissolved in isopropanol (20 mg/mL), and 1 μ L was injected. Calibration was performed using a series of standard solutions with a DEA concentration of 0.1–2.0 mg/cm³.

The limits of relative error of the GC method were $\pm 2.1\%$ (at a confidence level of 0.95).

The acid value of the synthesized diethanolamides was determined by potentiometric titration with a 0.1 N KOH solution in an isopropanol/water mixture (3:1) in accordance with GOST 25794.1-83.

The apparent activation energy (E_a) was calculated using the Arrhenius equation:

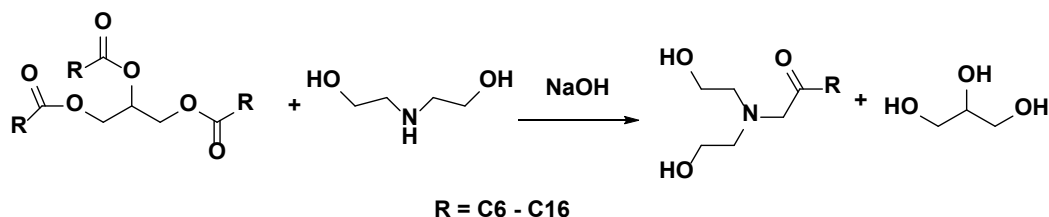
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

where k_1 , k_2 are the rate constants at temperatures T_1 and T_2 , R is the universal gas constant (8.314 J/mol·K).

Synthesis of FADEA. A 200 g portion of vegetable oil and the catalyst NaOH (0.1–0.5 wt.% based on the oil mass) were placed into a 500 mL three-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a thermometer, and a reflux condenser. The flask was purged with nitrogen, the mixture was heated to a temperature of 100–125 °C, and a calculated amount of diethanolamine with an excess of 1–3% relative to the stoichiometry was added. The reaction time was counted from the moment the DEA addition was completed. Upon completion of the reaction, the mixture was cooled to 80 °C. The product was not isolated in individual form, since the commercial form is a liquid concentrate. The yield of the target product was 88–92% calculated on the oil.

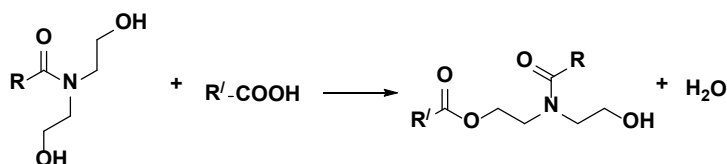
Results and discussion

The amidation reaction of oils can be represented by Scheme 1:



Scheme 1

However, side reactions may occur: the formation of amino esters (esterification) (Scheme 2) and thermal degradation (at $T > 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) of the unsaturated fragments of linoleic/oleic acids with the formation of colored polymerization products [12, 18].



Scheme 2

The substituents (R) vary depending on the type of oil. The fatty acid analysis of the starting raw materials was conducted by gas-liquid chromatography. The analysis revealed significant differences in the composition of the oils (Table 1).

Table 1. Fatty acid composition of coconut, palm kernel, and pressed oil

Component	Palm kernel oil, %	Coconut oil, %	Pressed oil, %
Caproic acid	0.204	0.514	-
Caprylic acid	4.101	7.820	-
Capric acid	3.808	6.243	0.065
Lauric acid	50.775	47.846	0.830
Myristic acid	15.753	18.006	0.077
Palmitic acid	8.818	9.498	7.145
Linoleic acid	0.210	-	88.355*
Oleic acid	14.566	7.575	
Stearic acid	1.766	2.499	3.528

*Total content of linoleic and stearic acids

Based on the obtained results, the following conclusions can be drawn:

- the fatty acid composition of palm kernel and coconut oils is similar; the main components are the saturated lauric and myristic acids. It might be a prerequisite for using these oils as raw materials for the production of highly foaming detergent additives;
- the fatty acid composition of pressed oil consists predominantly of C18 unsaturated acids (oleic and linoleic). It determines the use of FADEA from this oil as emulsifiers and thickeners.

The results of the analysis of the synthesized diethanolamides are presented in Table 2.

Table 2. Quality of the synthesized diethanolamides

Type of diethanolamide	Acid value, mg KOH/g	Diethanolamine content, %
Coconut diethanolamide	2.73	5.5
Pressed diethanolamide	1.50	4.6
Palm kernel diethanolamide	2.82	5.4



Chromatographic analysis of the fatty acid methyl esters obtained from the synthesized products showed the fatty acid profile corresponds to the starting raw material (Table 3).

Table 3. Fatty acid composition of the diethanolamides

Component	Palm kernel oil, %	Coconut oil, %	Pressed oil, %
Caproic acid	0.439	1.066	
Caprylic acid	4.622	10.389	
Capric acid	3.427	6.756	1.517
Lauric acid	45.715	47.572	
Myristic acid	14.235	16.390	0.263
Palmitic acid	8.077	8.304	6.035
Caproic acid	0.439	1.066	54.563*
Caprylic acid	4.622	10.389	
Capric acid	3.427	6.756	1.517
Lauric acid	45.715	47.572	
Myristic acid	14.235	16.390	0.263
Palmitic acid	8.077	8.304	6.035

*Total content of linoleic and stearic acids

To study the reaction kinetics, experimental syntheses of coconut diethanolamide were conducted at temperatures of 125 °C and 100 °C.

In the course of the experiment with the synthesis parameters (temperature 125 °C, DEA excess 3%, catalyst 0.3%), the change in DEA concentration in the reaction medium over time was studied. After 3–4 hours of reaction, the concentration of free DEA remains practically unchanged for coconut oil (Fig. 1).

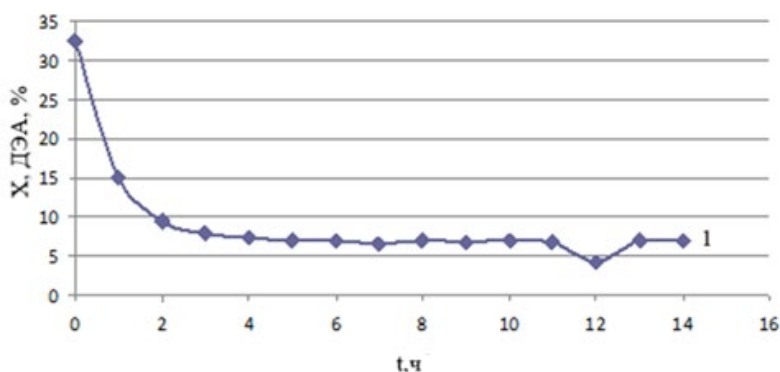


Fig. 1. Change in DEA concentration in the reaction mixture over time: 1 – the concentration of free DEA remains practically unchanged for coconut oil

The amidation reaction in the studied conversion range (0–80%) is described by a first-order kinetic equation with respect to the triglyceride concentration. The equation has the following form:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k_{app}[TG],$$

where $[TG]$ is the concentration of triglycerides.



Table 4 presents the calculated values of the apparent activation energy and the selectivity of diethanolamide formation for the studied oils. The selectivity was determined as the ratio of the amount of DEA that reacted to form an amide bond to the total amount of reacted DEA, calculating the fraction of side amino ester formation from the difference between the results of potentiometry and GC.

Table 4. Kinetic parameters and selectivity of FADEA synthesis

Oil	Selectivity for FADEA, %		E_a , kJ/mol*
	100 °C	125 °C	
Coconut	94.2	89.1	68
Palm cernel	93.8	88.5	71
Sunflower	96.1	91.3	64

*Calculated using the Arrhenius equation on the basis of the rate constants at two temperatures

A decrease in temperature from 125 °C to 100 °C decreases the rate constant by only a factor of 1.1–1.2. It corresponds to the calculated E_a values in the range of 64–71 kJ/mol. At the same time, the selectivity of formation of the target diethanolamides increases by 4–6%. It is explained by the suppression of the competing esterification reaction with the formation of amino esters.

In the analysis of coconut diethanolamide, the residual DEA content determined by GC is lower than that according to potentiometric titration data. The formation of side amino esters increases the titration results. At 125 °C, the fraction of these compounds increases. It raises the discrepancy between these methods, namely: the titration method shows the sum of all bases, while the GC method shows only free DEA. Therefore, the gas chromatographic method is the most preferable for the selective determination of specifically free DEA.

During the synthesis of FADEA from coconut oil at 100 °C, the reaction was studied and the results of potentiometric and GC analyses were compared (Fig. 2).

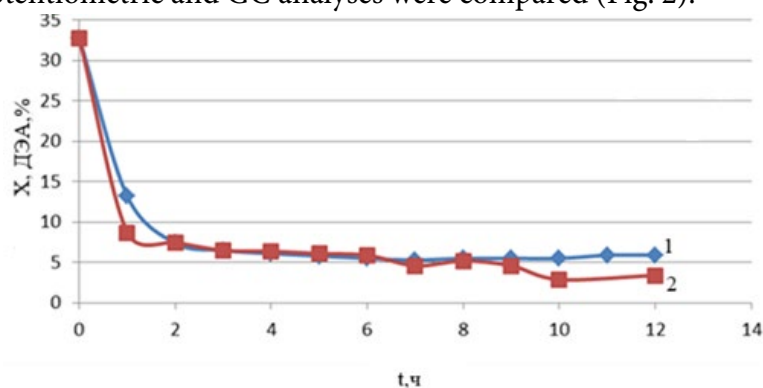


Fig. 2. Change in DEA concentration in the reaction mixture over time during the synthesis of coconut diethanolamide (100 °C, DEA excess 3%): 1 – potentiometric titration method; 2 – gas-liquid chromatography method.

According to Figure 2, the reaction is conducted at 100 °C, the results of analysis by potentiometric titration and GC practically coincide. At 100 °C, the discrepancy between the methods does not exceed 0.5%. It confirms the suppression of the side esterification reaction.

In addition, titration of the product obtained at 100 °C gives a more pronounced pH jump and, as a consequence, a more accurate determination of the titration endpoint. Figure 3 presents Examples of titration curves.

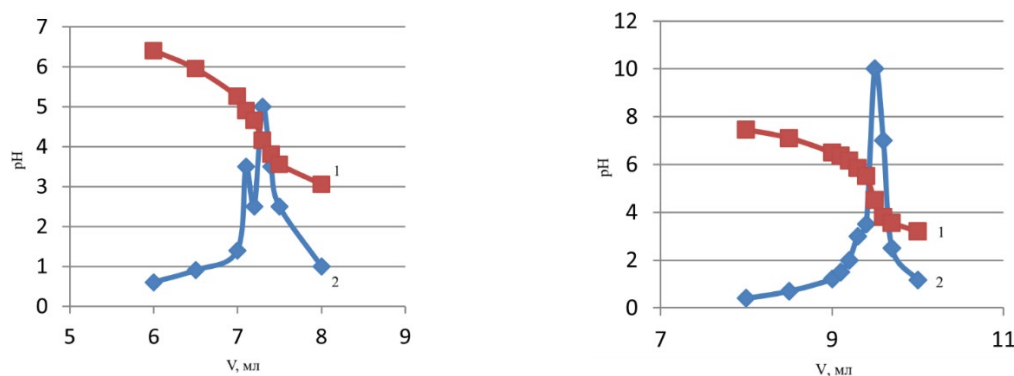


Fig. 3. Typical examples of titration curves of alkanolamide samples obtained at 125 °C (left) and 100 °C (right): 1 – titration curve (dependence of pH on titrant volume V); 2 – first derivative curve (dependence of $\Delta\text{pH}/\Delta V$ on titrant volume V)

The difference in the initial pH values is due to the different content of basic components (free amine and amino esters) in the samples obtained at different temperatures. At 100 °C, the medium is more alkaline due to the absence of acidic by-products of the esterification reaction. Based on the obtained data, synthesis at a temperature of 100 °C with a process time of 4 h appears to be more preferable.

Conclusions

1. The procedure for the synthesis of fatty acid diethanolamides from coconut, palm kernel, and sunflower oils has been optimized. The yields of the target products are 88–92% at a temperature of 100 °C and a process duration is 3–4 h.

2. Based on the analysis of the fatty acid composition and comparison with the well-known structure–property relationships for alkanolamides [10–12], the functional properties of the obtained surfactants are determined by the fatty acid composition of the raw material: lauric and myristic acids (coconut and palm kernel oils) provide foaming. However, oleic and linoleic acids (sunflower oil) show thickening and emulsifying characteristics.

3. According to a kinetic analysis, an amidation reaction is described by a first-order equation with respect to the triglyceride concentration; a decrease in temperature from 125 °C to 100 °C reduces the process rate insignificantly (by a factor of 1.1–1.2) but increases the selectivity by 4–6% due to the suppression of amino ester formation.

4. Two methods of analytical control have been proposed: potentiometric titration and gas-liquid chromatography. For the quantitative determination of specifically free diethanolamine, the GC method is preferable. It excludes the influence of by-products on the result.

Funding

The study was performed within the framework of the state assignment for the implementation of scientific research at the Ivanovo State University of Chemical Technology (Topic no. FZZW-2024-0004).

Conflict of interest

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



References

1. Kulentsan A.L., Marchuk N.A., Bashkinov M.Yu., Puzanov A.M., Shiryaev M.Yu. Pollutant Emissions in Ivanovo Oblast. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2026, 96, 215 (2026). DOI: 10.1134/S107036322607008X.
2. Akmalova I.M., Almazov A.I., Sitdikova E.V. Fatty acid diethanolamide as an effective antimicrobial component for detergents. Proceedings of the XXI International Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists. Prospects for the Development of Fundamental Sciences. Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publishing House, 2024, 2, 17–19. Available at: <https://elibrary.ru/rquaf> (accessed 14.04.2026) (in Russian).
3. Bykov F.A., Odintsov A.S., Vladimirtseva E.L., Shibanova A.K. Combined material with enhanced sorption activity based on natural fibrous raw material and bentonite particles. *Russian Chemical Journal (Journal of the Russian Chemical Society)*, 2025, 69(4), 77–82. DOI: 10.6060/rcj.2025694.12. Available at: <https://rcj-isuct.ru/article/view/6840> (accessed 13.04.2026) (in Russian).
4. Yakovets N.V., Krutko N.P., Luksha O.V., Kulbitskaya L.V. Physicochemical properties of an epoxy-diane oligomer in the presence of rapeseed oil. *Izvestiya Vuzov. Chemistry and Chemical Technology*, 2026, 69(2), 111–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20266902.7291. Available at: <https://ctj-isuct.ru/article/view/6628> (accessed 14.04.2026) (in Russian).
5. Mishurov V.I., Tsulanova A.I. Synthesis and study of carbon dioxide corrosion inhibitors based on fatty acid amides. *Izvestiya Vuzov. North Caucasus Region. Technical Sciences*, 2024, 4(224), 123–129. DOI: 10.17213/1560-3644-2024-4-123-129. Available at: <https://elibrary.ru/dvcug> (accessed 12.04.2026) (in Russian).
6. Dmitrieva E.D., Oskin P.V., Kovaleva, A.A. Determination of the Colloidal Properties of Humic Acids. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2026, 96, 212. DOI: 10.1134/S1070363226070054.
7. Efendieva K.M., Mamedova N.A. Application of corrosion inhibitors based on sunflower oil fatty acids. *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla*, 2023, 2(70), 20–27. Available at: <https://elibrary.ru/geppza> (accessed 14.04.2026) (in Russian).
8. Lutfullina G.G., Fatkhutdinova A.A., Proskurina V.E. Compositions based on a nonionic surfactant from corn oil fatty acids and diethanolamine. *Izvestiya Vuzov. Chemistry and Chemical Technology*, 2025, 68(6), 83–91. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7154. Available at: <https://ctj-isuct.ru/article/view/6146> (accessed 16.04.2026) (in Russian).
9. Kondratiev A.V., Tarasova V.V. Development of a technology for producing mono- and diglycerides of fatty acids from shea butter. *Young Scientist*, 2024, 9(508), 95–99. Available at: <https://moluch.ru/archive/508/111590> (accessed 16.04.2026) (in Russian).
10. Lutfullina G.G., Valeeva E.E. Synthesis of a surfactant from natural raw materials. *Izvestiya Vuzov. Chemistry and Chemical Technology*, 2024, 67(6), 45–54. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6984. Available at: <https://ctj-isuct.ru/article/view/5402> (accessed 11.04.2026) (in Russian).
11. Sidelnikov V.N., Patrushev Yu.V., Shashkov M.V. Modern methods for analyzing multicomponent mixtures by gas chromatography. *ROSKATALIZ: Collection of abstracts of the IV Russian Congress on Catalysis*. Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 2021, 21–22. Available at: <https://elibrary.ru/rrfnak> (accessed 12.04.2026) (in Russian).
12. Bayanov R.R., Mufteeva N.T., Fakhreeva A.V., Sergeeva N.A., Ragulin V.V., Telin A.G., Dokichev V.A. Synthesis of carbon dioxide corrosion inhibitors based on amides and esters of tall oil fatty acids. *Bashkir Chemical Journal*, 2023, 30(4), 34–39. DOI: 10.17122/bcj-2023-4-37-40. Available at: <https://elibrary.ru/zsvlzd> (accessed 14.04.2026) (in Russian).
13. Bychek D.S., Kasyanova L.Z., Islamutdinova A.A., Aminova E.K., Yanturina Ya.R., Sokolov I.A. Production of a corrosion inhibitor based on vegetable oils. *Electronic Scientific Journal Oil and Gas Business*, 2023, 2, 84–96. DOI: 10.17122/ogbus-2023-2-84-96. Available at: <https://www.elibrary.ru/nvalxr> (accessed 16.04.2026) (in Russian).
14. Karpeeva I.E., Zorina A.V., Shikhaliev Kh.S. Synthesis of fatty acid amides of sunflower oil. *Bulletin of VSU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2013, 2, 39–41. Available at: <https://www.elibrary.ru/relgns> (accessed 15.04.2026) (in Russian).



15. **Protopopov A.V., Golod A.V., Bovina A.E.** Amidation of fatty acids of vegetable oil. *Collection of proceedings: Priority Directions for the Development of Science and Technology*, 2019, 10–11. Available at: <https://www.elibrary.ru/hcwpnx> (accessed 16.04.2026) (in Russian).
16. **Zabalov M.V., Levina M.A., Tiger R.P.** Various Reactivity of Cyclocarbonate-Containing Chains of Vegetable Oil Triglycerides as the Cause of the Abnormal Kinetics of Urethane Formation with Their Participation. *Polym. Sci. Ser. B*, 2020, 62, 457–464. DOI: 10.1134/S1560090420050152.
17. **Korotkin M.D., Filatova S.M., Denieva Z.G., Budanova U.A., Sebyakin Yu.L.** Synthesis of amino acid derivatives based on diethanolamine with symmetric and asymmetric radicals in the hydrophobic domain with potential antimicrobial activity. *Fine Chemical Technologies*, 2022, 17(1), 50–64. DOI: 10.32362/2410-6593-2022-17-1-50-64. Available at: <https://www.elibrary.ru/ewioqq> (accessed 12.04.2026) (in Russian).
18. **Lee C.S., Ooi T.L., Chuah C.H., Ahmad S.** Synthesis of Palm Oil-Based Diethanolamides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, 84, 945–952. DOI: 10.1007/s11746-007-1123-8. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-007-1123-8> (accessed at 30.04.2026).
19. **Gawali, I.T., Usmani, G.A.** Novel Non-ionic Gemini Surfactants from Fatty Acid and Diethanolamine: Synthesis, Surface-Active Properties and Anticorrosion Study. *Chemistry Africa*, 2020, 3, 75–88. DOI: 10.1007/s42250-019-00107-5. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42250-019-00107-5> (accessed 03.04.2026).
20. **Qiu L., Li X., Lei R., Deng Sh.** Inhibition Performance of Coconut Diethanolamide on Cold Rolled Steel in Trichloroacetic Acid Solution. *Journal of Chinese Society for Corrosion and protection*, 2023, 43(2), 301–311. DOI: 10.11902/1005.4537.2022.077. Available at: <https://www.jscsp.org/EN/abstract/abstract32081.shtml> (accessed 05.04.2026).
21. **Zotov V.A., Bessonov V.V., Risnik D.V.** Methodological Aspects of the Analysis of Fatty Acids in Biological Samples. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2022, 58, 83–95. DOI: 10.1134/S0003683822010112.

Received 28.05.2026

Approved after reviewing 18.08.2026

Accepted 14.09.2026



Scientific article

UDC 577.112.386.2 + 541.49 547.11

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-168-179

CYSTEINATE COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER (II), MODELS OF THEIR FORMATION PROCESSES

G.B. Bobonazarzoda¹, Dzh.A. Davlatshoeva², M. Rakhimova², F. Miraminzoda¹

Gulrukhsor Bobonazar Bobonazarzoda, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, **Dzhahongul Asanovna Davlatshoeva**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of Department, **Mubashirhon Rakhimova**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor, **Farida Miraminzoda**, Co-researcher
¹Research Institute of the Tajik National University, 734025, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Rudaki pr. 17, eshova81@mail.ru; miraminzoda@mail.ru

²Tajik National University, 734025, Republic of Tajikistan, Dushanbe, 17 Rudaki pr., kfk1964@mail.ru, muboshira09@mail.ru

Keywords:

EMF, complex, copper(II),
cysteine, iteration, formation
constants, mole fractions,
regions of existence,
distribution diagrams.

Abstract. The complexation of copper in aqueous solutions of L-cysteine was studied by the oxidative potential method using a copper amalgam electrode in the pH range of 1.0–8.0 at a temperature of 298 K and an ionic strength of the solution (NaNO₃) of I = 1.00 mol/L. The composition was identified and the stepwise formation constants of the complexes were calculated. The following mononuclear copper(II) compounds [CuCys(H₂O)₃]²⁺; [Cu(Cys)(OH)(H₂O)₂]⁺; [Cu(OH)₂(H₂O)₂]⁰; [Cu(Cys)(L)(H₂O)₂]⁺ are formed in the system. According to the experimental data obtained, the composition, stability, regions of existence, and degrees of accumulation of cysteinate coordination compounds of copper were determined in agreement with the oxidative function and the proposed principle of equilibrium modeling. The calculated model parameters can be used as reference material for the targeted synthesis of complexes and for thermodynamic calculations.

For citation:

Bobonazarzoda G.B., Davlatshoeva Dzh.A., Rakhimova M., Miraminzoda F. Cysteinate coordination compounds of copper (II), models of their formation processes // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 168-179. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

There are significant quantities of publications in the modern scientific literature are devoted to coordination compounds of metals with organosulfur ligands. Within the extensive class of such compounds, cysteine is one of the most important one. Presented in blood and plasma, L-Cysteine is one of the most significant metal-binding agents in biological fluids. A deficiency of L-cysteine in the body correlates with a number of clinical conditions, including hepatotoxicity, dermatological disorders, growth retardation, and AIDS [1].



Copper, being a key trace element, plays a significant role in maintaining the structural integrity of vascular walls, including the membranes of the spinal cord. In addition, copper ions are necessary for the biosynthesis of melanins. They are responsible for the pigmentation of skin, hair, iris of the eyes, and formation of hemoglobin. Numerous studies have demonstrated that copper complexes possess the ability to restore damaged tissues. In this regard, copper-containing compounds are considered promising medicinal agents [2].

The complexation of Ag^+ ions with L-cysteine anions (Cys^{2-}) was studied by the potentiometric method [3] at 25 °C against a background of 0.1 mol/L KNO_3 . The formation of soluble complexes of the composition AgCys^- ($\lg\beta = 11.14 \pm 0.10$), AgHCys ($\lg\beta = 20.77 \pm 0.06$), Ag_2Cys ($\lg\beta = 20.32 \pm 0.17$), Ag_2HCys^+ ($\lg\beta = 27.28 \pm 0.12$) was found.

Using pH-metric methods [4], solubility determinations and potentiometry with a gold electrode were conducted. Indeed, the equilibria involving cysteinate complexes of gold(I) in aqueous solution at 25 °C and $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl) were studied. The successive protonation constants $\lg K_i \text{H cysteinate } \text{H}_{i-1}\text{Cys}^{i-3} + \text{H}^+ = \text{H}_i\text{Cys}^{i-2}$ are equal ones: 10.10 ($i = 1$), 8.12 ($i = 2$), 1.90 ($i = 3$). The protonation of cysteinate complexes was studied: $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-} + \text{H}^+ = \text{Au}(\text{HCys})(\text{Cys})^{2-}$, $\lg K_{1\text{HAu}} = 9.62$ and $\text{Au}(\text{HCys})(\text{Cys})^{2-} + \text{H}^+ = \text{Au}(\text{Cys})_2^-$, $\lg K_{2\text{HAu}} = 9.01$. The constant of the heterogeneous equilibrium $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{solid}} + \text{HCys}^- = \text{Au}(\text{HCys})_2^-$, $K_S = 3.3$, was determined. The standard potential of the complex $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ is $E^0_{1/0} = -0.172 \pm 0.011 \text{ V}$. The complex $\text{Au}(\text{Cys})_2^-$ proved to be close in stability to the complex $\text{Au}(\text{HS})_2^-$.

The purpose of this study is to determine the composition, stability, regions of existence, and degrees of accumulation of cysteinate coordination compounds of copper using the oxidative function and the proposed principle of equilibrium modeling based on experimental data from the redox-metric method.

Experimental part

The redox-metric study was conducted using a copper electrode in accordance with [5, 6]. The copper electrode was made of 'extra-pure' grade metallic copper in the form of a rod pressed into a Teflon tube. Purification of mercury and amalgamation of the electrode were performed in accordance with the recommendations in [7].

For amalgamation, the surface of the copper electrode was polished with fine sandpaper and washed with distilled water. The copper electrode surface prepared in this way was amalgamated by immersing it for some time in pure mercury contained in a vessel. The mercury droplets remaining on the copper plate were rubbed with filter paper until the copper amalgam uniformly covered the entire surface. The mercury used for amalgamation was periodically purified by filtration and decantation with 0.5% nitric acid and water.

The concentration of Cu^{2+} ions was determined by the iodometric method [8–10]. For the preparation of solutions, bidistillate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (chemically pure), cysteine manufactured by Reanal (Hungary), analytical-grade NaNO_3 , and HNO_3 prepared from a fixanal were used. The concentration of NaOH was determined by the method described in [11] by direct titration with 0.1 M hydrochloric acid in the presence of the indicator phenolphthalein.



Standardization of the stock and working solutions was performed according to the procedures described in [12]. The EMF of the galvanic cells was measured using an EV-74 ion meter (accuracy $\pm 1-3$ mV). The values of the silver chloride electrode potential and the quantity $v = 2.303RT/F$ at the required temperatures were taken from [13].

To imitate an inert atmosphere and to stir the solutions, gaseous nitrogen purified from O_2 and CO_2 was used.

Calibration of the copper electrode to verify its compliance with the Nernst equation consists in measuring the EMF of the first galvanic cell in a series of solutions containing copper(II) nitrate at various concentrations. The measurement of the oxidative potential of galvanic cells with transference was conducted using a combination of three electrodes: copper and silver chloride electrodes to determine the oxidative potential of the circuit; glass and silver chloride electrodes to determine the pH. The second galvanic cell is necessary for determining the pH of the solution in the electrolytic cell during titration.

The first working solution was added to the cell ($V = 50$ mL). Through it an inert gas was passed to stir the Cu(II) solution. Then, gradually, a calculated amount of 0.1 N HNO_3 and 0.9 N $NaNO_3$ was added to form the required ionic strength and achieve the desired pH value. Repeating the same procedure with the second working solution, the required amount of the second solution was added in small portions to the first, and the EMF of galvanic cells (I) and (II) was measured. The equilibrium value of the oxidative potential was taken to be the value that did not change within 2–3 minutes. The concentrations of copper(II) and cysteine were varied within the pH range of 1.5–1.9, i.e., within the limits of a stable redox system where the formation of insoluble products is not observed.

An assessment of the electrode function of the copper electrode was conducted. It verifies its compliance with the Nernst equation. Copper(II) ions undergo hydrolysis at $pH \leq 6.5$. Therefore, the EMF of the system was measured up to these pH values with strict fixing of their values and the ionic strength using two working solutions with identical pH and ionic strength values but different concentrations of copper(II). The EMF of the galvanic cell composed of copper and silver chloride electrodes was measured using the equation:

$$\varphi_{Cu(II)/Cu(0)} = E - \varphi_{Ag/AgCl,Cl^-}, \quad (1)$$

where E is the EMF of the galvanic cell; $\varphi_{Cu(II)/Cu(0)}$ is the potential of the copper electrode; $\varphi_{Ag/AgCl,Cl^-}$ is the potential of the silver chloride electrode.

Discussion of the results of the study

To determine the composition of copper(II) complexes formed in aqueous solutions of cysteine, using the corresponding equations [7], the experimentally obtained partial dependences of the EMF of the system, measured on a copper amalgam electrode, were analyzed (Figs. 1–3).

The nuclearity (q) of the coordination compounds was established based on an examination of the curves of the dependence of EMF on the negative logarithm of the concentration of Cu^{2+} ions ($pC_{Cu^{2+}} = -lgC_{Cu^{2+}}$) (Fig. 1).

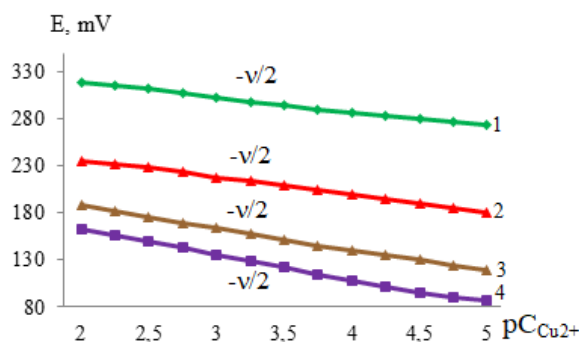


Fig. 1. Dependence of EMF (E , mV) on $pC_{Cu^{2+}}$ for the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system; $C_{Cys} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L. The curves correspond to pH: 1 – 2.0; 2 – 3.5; 3 – 6.5; 4 – 7.6.

By Figure 1, on the curves of the $E - pC_{Cu^{2+}}$ dependence, linear sections with slopes equal to $-v/2$ can be distinguished. According to the theory of redox-metry [5, 6], it indicates the formation of mononuclear copper(II) complexes in solution over the entire studied pH range.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Cu^{2+}}} \right)_{pC_{Cys}, pH} = -\frac{v}{2q}. \quad (2)$$

Analysis of the curves of the partial dependence of the oxidative potential of the system on the negative logarithm of the amino acid concentration ($pC_{Cys} = -\lg C_{Cys}$), presented in Fig. 2, establishes the number of ligands incorporated in the composition of the copper(II) complexes.

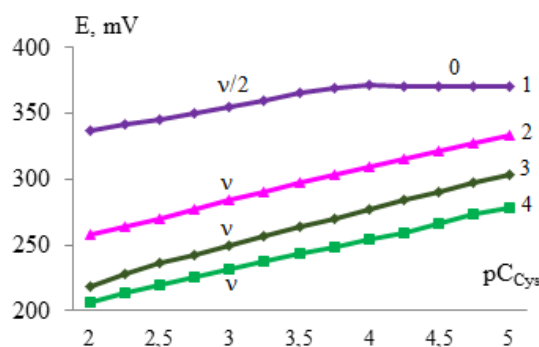


Fig. 2. Dependence of EMF (E , mV) on pC_{Cys} for the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system. The curves correspond to pH: 1 – 2.5; 2 – 3.5; 3 – 6.0; 4 – 7.5.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Cys}} \right)_{pC_{Cu^{2+}}, pH} = \frac{vl}{2q}. \quad (3)$$

At pH 2.5, on the curves of the $E - pC_{Cys}$ dependence, linear sections with a slope of $v/2$ are formed. According to [7], it indicates the incorporation of one ligand into the coordination sphere of the Cu^{2+} ion. At pH 6.5 and 9.5, the slope of the linear sections of the considered $E - pC_{Cys}$ dependence is equal to v . By the equation (3) and the established nuclearity, the coordination compounds of copper(II) formed under these conditions include two ligands ($l = 2$). To find the regions of dominance of the formed copper(II) coordination compounds and determine the total number and type of ligands in them, a graphical analysis of the experimental E –pH dependences was conducted (Fig. 3).

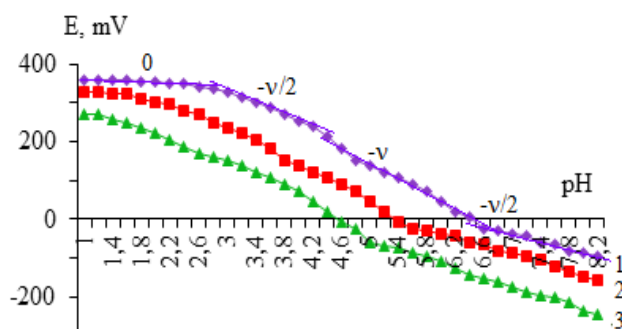


Fig. 3. Dependence of EMF (E , mV) of the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system on pH at a temperature of 298 K and an ionic strength of the solution (NaNO₃) of $I = 1.0$; Curves correspond to: 1 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$; 2 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.02$; 3 – $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.05$; $C_{\text{Cys}} = 0.01$ mol/L.

The zero slope of the linear sections of the considered dependence, observed at low pH values, reflects the absence of hydrolysis or complexation processes of Cu(II) in the region of acidic solutions. Thus, copper(II) ions at $\text{pH} \leq 2.0$ exist under the studied conditions in the form of aqua complexes.

The subsequent decrease in EMF with a further increase in pH, and the formation on the E–pH dependence curves of linear sections with slopes of 0, $-v/2$, $-v$, and $-v/2$ (Table 1), are associated with the stepwise formation of compounds in which one or two ligands, respectively, account for one complexing ion.

Table 1. Slope on the pH scale of the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K, $I = 1.0$; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.001$ and $C_{\text{Cys}} = 0.01$ mol/L.

Item n/a	pH scale	Slope, mV	Slope, v
1	1.0–2.4	0	0
2	2.2–4.2	29.5	$-v/2$
3	4.2–6.6	59	$-v$
4	6.6–8.0	29.5	$-v/2$

According to the theory of the method [7], from the equation for the partial derivative:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}}\right)_{pC_{\text{Cu}^{2+}}, pC_{\text{Cys}}} = -\frac{v}{2} \left(\frac{sl + k}{q}\right), \quad (4)$$

where l and k are the numbers of ligands and OH[−] groups coordinated by the oxidized form of the metal with a nuclearity equal to q .

According to the results on establishing the nuclearity and the number of ligands, at pH 1.0–8.2, compounds of the type $\text{Cu}^{2+} : \text{Cys}^{\pm} = 1:1$ and $1:2$ are formed. An increase in $\text{pH} \geq 8.2$ resulted in a mixed hydroxo compound with one or two OH[−] groups in the coordination sphere of Cu²⁺ ions ($k = 1$; $k = 2$).

A similar course of the E–pH dependence curves indicates that an increase in the concentration of Cu²⁺ ions from 0.001 to 0.05 mol/L at $C_{\text{Cys}} = 0.01$ mol/L does not change the forms of the copper(II) coordination compounds formed in the system over the entire studied pH range.

Dependences of the EMF (E , mV) of the system on pH were obtained (Fig. 4).

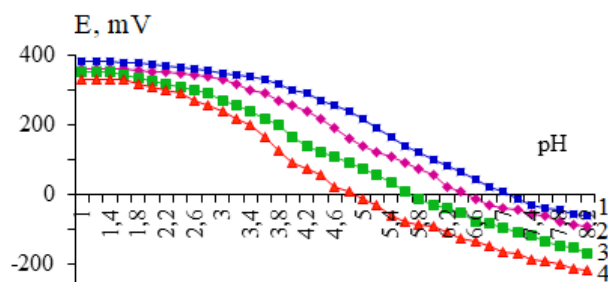


Fig. 4. Dependence of EMF (E , mV) of the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system on pH at temperatures of 288.15–318.15 K and an ionic strength of the solution (NaNO₃) of $I = 1.0$; $C_{Cu^{2+}} = 0.001$; $C_{Cys} = 0.01$ mol/L. Curves correspond to: 1 – 288.15; 2 – 298.15; 3 – 308.15; 4 – 318.15 K.

With an increase in temperature from 288.15 to 318.15 K, the length of the linear section with a slope equal to zero decreases and shifts toward the acidic region of the solution.

We consider the analysis of all experimental dependences in the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K and an ionic strength of the solution (NaNO₃) of $I = 1.0$.

A joint consideration of the results of the graphical analysis of the partial derivatives of the oxidative potential (Figs. 1–4), and the protolytic dissociation constants of cysteine ($pK_1 = 1.71$; $pK_2 = 8.27$; $pK_3 = 10.78$), provides formulas for describing the composition of the copper(II) complex compounds formed in the studied system under the selected conditions (Table 2).

Table 2. Experimental values of the slopes of the dependences of EMF on the concentration variables for the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K, $I = 1.0$; $C_{Cu^{2+}} = 0.001$; $C_{Cys} = 0.01$ mol/L.

Item n/a	Dependences of EMF on the concentration variables			Composition of the compounds
	pH	pC_{ox}	pC_L	
1	0	–	–	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$
2	$-v/2$	$-v/2$	$v/2$	$[Cu(Cys)(H_2O)_3]^{2+}$
3	$-v$	$-v/2$	v	$[Cu(Cys)(OH)(H_2O)_2]^+$
4	$-v/2$	$-v/2$	–	$[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$
5	$-v$	$-v/2$	v	$[Cu(Cys)(L)(H_2O)_2]^+$

Note: Cu(II) is the number of atoms of the oxidized form of copper in the complex; H^+ is the number of protonated groups in the complex; L^- is the number of ligands; OH^- is the number of coordinated hydroxyl groups.

Some ambiguity is observed in the course of the curves of the E – pC_{Cys} dependence at low concentrations of the amino acid, the appearance of yellow spots on the amalgam of the Cu(Hg)/Cu²⁺ electrode, and instability of the potential during the measurement of the E –pH dependence at $pH > 9.0$, $C_{Cu^{2+}} = 5.0 \cdot 10^{-1}$ and $C_{Cys} = 0.01$ mol/L.

The cause of the observed effects during redox-metric measurements is apparently a change in the copper(II) content in cysteine solutions due to the occurrence of the disproportionation reaction of Cu(I) upon contact with the copper amalgam electrode.

A complete analysis of stoichiometric matrix data and the established compositions of the compounds showed the formation of copper(II) coordination compounds in the studied system.

Based on the data of the stoichiometric matrix, a chemical model of the equilibria of the system was compiled with numerical values of the nuclearity of the metal complex compounds, the number of protons, the number of coordinated ligands, and hydroxyl groups – q , s , l , and k , respectively (Table 3). The chemical models can be used for compiling computer programs and calculating ionic equilibria.

**Table 3.** Chemical model of equilibria of the system Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K, I = 1.0; C_{Cu²⁺} = 0.001; C_{Cys} = 0.01 mol/L.

Item n/a	Cu ²⁺ <i>q</i>	H ⁺ <i>s</i>	L ⁻ <i>l</i>	OH ⁻ <i>k</i>	Composition of the compounds	β_{qslk}	Fragments of the equations for the oxidative potential of the system
1	1	1	1	0	[Cu(Cys)(H ₂ O) ₃] ²⁺	β_{1110}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1110}K_1C_a h^2)$
2	1	1	1	1	[Cu(Cys)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁺	β_{1111}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1111}K_1C_a h^2)$
3	1	0	0	2	[Cu(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	β_{1002}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1002}K_1^2C_a^2h)$
4	1	1	2	0	[Cu(Cys)(L)(H ₂ O) ₂] ⁺	β_{1120}	$\text{vlg}(h^3 + \beta_{1120}K_1C_a h)$

Note: The indicated quantities of the oxidized form of copper, protons, ligands, and hydroxyl groups, *q*, *s*, *l*, *k*, respectively, are the main basis particles and are given in the subscript of the designation of the complex formation constants β_{qslk} . *q* is the number of atoms of the oxidized form of copper in the complex; *s* is the number of protonated groups in the complex; *l* is the number of ligands; *k* is the number of coordinated hydroxyl groups.

To calculate the values of the stability constants of the coordination compounds in the studied system, determine the pH intervals of their existence, and confirm the compositions of the particles, the method of minimizing the deviations of the experimental EMF values from the calculated ones was used; β_{qslk} were used as the parameters.

To calculate ionic equilibria in redox systems [14], the concept of the oxidative function was introduced.

The experimental oxidative function f_E is expressed by the following equation:

$$f_E = \frac{1}{C_{\text{Cu}^{2+}}} 10^{\frac{2(E-E^0)}{\nu}}, \quad (5)$$

where *E* is the experimentally measured EMF value, *E*⁰ is the apparent value of the normal or standard EMF; C_{Cu²⁺} is the total concentration of the oxidized form; $\nu = 2.303RT/F$.

The general equations of the oxidative potential can be applied to calculate ionic equilibria in the reactions of formation of coordination compounds, including the formation of hydroxo complexes in solutions of redox systems.

The oxidative function f_E represents the sum of the concentrations of all complex compounds formed in the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system. Then, the theoretical value of the oxidative function f_T was calculated in terms of all possible compositions of the coordination compounds.

Based on the data given in Table 3, from equation (5) we find the expressions for the oxidative function of the system under study. Substituting successively the values of *q*, *p*, *s*, *l*, *k*, we expand the sums. It resulted in the following expression:

$$f_T = 1000 \cdot h^3 / (h^3 + \beta_{1110}K_1C_a h^2 + \beta_{1111}K_1C_a h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_a^2h + \beta_{1120}K_1C_a h) \quad (6)$$

where *h* is the concentration of hydrogen ions; *K_a* is the dissociation constant of cysteine; *C_a* is the total concentration of cysteine; β is the complex formation constant.

To calculate the constants and regions of dominance of the copper(II) complex, equation (6) is an expression of the oxidative function for the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system is used. We can suppose, that this equation is a mathematical model of the studied system.

The values of the experimental oxidative function f_E were calculated, the refinement of the complex constants was proceeded with by the iteration method using equation (6) until the values of the theoretical and experimental oxidative functions coincided (Table 4) within the error of the experiments.



Table 4. Values of the EMF, the experimental f_E and theoretical f_T oxidative functions, and their logarithms as a function of pH for the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K, $I = 1.0$; $C_{Cu^{2+}} = 0.001$; $C_{Cys} = 0.01$ mol/L. The value of the apparent standard EMF (E^0) is 360 mV

pH	E, mV	f_E	f_T	lgf_E	lgf_T	pH	E, mV	f_E	f_T	lgf_E	lgf_T
1.0	360	1000	9.72E+02	3.0	3.0	4.6	215	1.22 E-02	5.81E-02	-1.9	-1.2
1.2	360	1000	9.56E+02	3.0	3.0	4.8	205	5.57E-03	2.18E-02	-2.3	-1.7
1.4	358	8.55+02	9.30E+02	2.9	3.0	5.0	196	2.76 E-03	7.92E-03	-2.6	-2.1
1.6	358	8.55E+02	8.90E+02	2.9	2.9	5.2	178	6.77 E-04	2.77E-03	-3.2	-2.6
1.8	354	6.26E+02	8.26E+02	2.8	2.9	5.4	162	1.94 E-04	9.23E-04	-3.7	-3.0
2.0	352	5.35E+02	7.30E+02	2.7	2.9	5.6	148	6.51E-05	2.92E-04	-4.2	-3.5
2.2	350	4.58E+02	5.97E+02	2.7	2.8	5.8	134	2.18E-05	8.78E-05	-4.7	-4.1
2.4	348	3.92E+02	4.36E+02	2.6	2.6	6.0	120	7.32E-06	2.52E-05	-5.1	-4.6
2.6	340	2.10E+02	2.77E+02	2.3	2.4	6.2	100	1.54E-06	6.94E-06	-5.8	-5.2
2.8	336	1.53E+02	1.53E+02	2.2	2.2	6.4	80	3.22E-07	1.86E-06	-6.5	-5.7
3.0	328	8.23 E+01	7.49E+01	1.9	1.9	6.6	69	1.37E-07	4.87E-07	-6.9	-6.3
3.2	314	2.76 E+01	3.38E+01	1.4	1.5	6.8	48	2.65E-08	1.26E-07	-7.6	-6.9
3.4	300	9.38 E+00	1.45E+01	1.0	1.2	7.0	32	7.61E-09	3.22E-08	-8.1	-7.5
3.6	288	3.68E+00	6.03E+00	0.6	0.8	7.2	14	1.87E-09	8.17E-09	-8.7	-8.1
3.8	270	8.92E+00	2.45E+00	-0.1	0.4	7.4	-2	5.36E-10	2.07E-09	-9.3	-8.7
4.0	254	2.60E-01	9.83E-01	-0.6	0	7.6	-14	2.10E-10	5.22E-10	-9.7	-9.3
4.2	242	1.00 E-01	3.89E-01	-1.0	-0.4	7.8	-38	3.22E-11	1.31E-10	-10.5	-9.9
4.4	229	3.62 E-02	1.52E-01	-1.4	-0.8	8.0	-58	6.77E-12	3.31E-11	-11.2	-10.5

According to Table 4, the values of the theoretical and experimental oxidative functions are in good agreement. Such accuracy in the approximations is necessary for analysis of the average values of the complex constants; the discrepancies are minimal.

The values of the oxidative functions f_E and f_T are numbers with a decimal base. Therefore, these dependences are presented in logarithmic form (Fig. 5), curves 1 and 2. Their coincidence indicates the reliability of the results, i.e., they are identical.

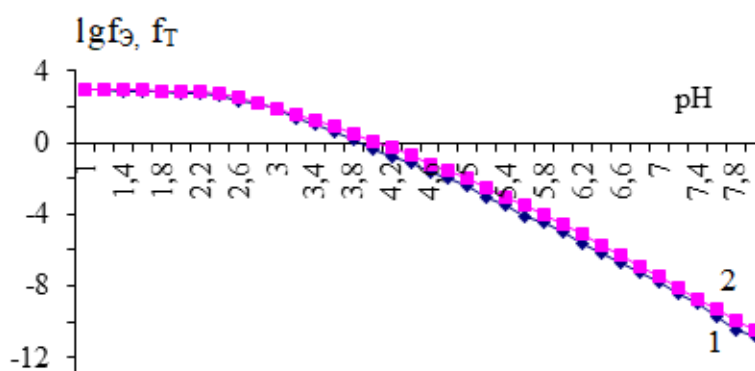


Fig. 5. Values of the logarithmic values of the experimental f_E (1) and theoretical f_T (2) oxidative functions of pH for the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K, $I = 1.0$; $C_{Cu^{2+}} = 0.001$; $C_{Cys} = 0.01$ mol/L.

Summing the equations of the individual linear sections gives the general expression for the theoretical oxidative function of the studied system (7):

$$f_T^0 = 10^4 / \left\{ \sum_{l=1}^q \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_s L^{n-}]^{\frac{l}{q} h \frac{-k}{q}} \right\}. \quad (7)$$



To calculate f_T , the numerical values of the stability constants determined by solving the equations of the linear sections at the intersection point of the E–pH and E–pC_L dependences were used. At the maximum agreement of the curves of the f_E and f_T dependences on pH, the values of the formation constants are found. They are presented in the table of model parameters (Table 5). All calculations were performed on a computer using Excel programme [15-18].

Table 5. Model parameters of the coordination compounds of the system Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K, I = 1.0; C_{Cu}²⁺ = 0.001; C_{Cys} = 0.01 mol/L.

Item n/a	Region of complex existence on the pH scale	Composition of the compounds	Logarithm of the complex formation constant ($\lg \beta_{qslk}$)	Max. degree of accumulation, α , %	pH
1	1.0-4.4	[Cu(Cys)(H ₂ O) ₃] ²⁺	7.52±0.01	31.5	2.4
2	1.8-7.2	[Cu(Cys)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁺	4.72±0.09	81.30	4.0
3	2.2-6.4	[Cu(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰	-1.98±0.03	11.80	4.0
4	3.6-8.0	[Cu(Cys)(L)(H ₂ O) ₂] ⁺	12.90±0.09	99.8	8.0

This work is a part of research on the study of copper(II) complexation at various temperatures and ionic forces. Subsequent studies concern with the research on the study of copper(II) complexation at temperatures of 288, 308, and 318 K and ionic forces of 0.1, 0.25, 0.50, 0.75, and 1.00 mol/L.

The equations for the formation reactions of the above-mentioned complex compounds are presented in Table 6.

Table 6. Equations for the formation reactions of complex compounds in the system Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K, I = 1.0; C_{Cu}²⁺ = 0.001; C_{Cys} = 0.01 mol/L.

Item n/a	Equations for the complex formation reactions
1	[Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ + Cys [±] ↔ [Cu(Cys)(H ₂ O) ₃] ²⁺ + H ₂ O
2	[Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ + Cys [±] ↔ [Cu(Cys)(OH)(H ₂ O) ₂] ⁺ + H ₃ O ⁺
3	[Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ + H ₂ O ↔ [Cu(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰ + H ₃ O ⁺ + H ⁺
4	[Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ + 2Cys [±] ↔ [Cu(Cys)(L)(H ₂ O) ₂] ⁺ + 2H ₂ O

The mole fractions of complex particles in solutions involving ions of the oxidized form of the metal, α_{qslk}^0 , are calculated using the equation:

$$\alpha_{qslk}^0 = [M_q H_s L_l (OH)_k]^{q+} / \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [H_s L^{n-}]^{\frac{l}{q}} h^{\frac{-k}{q}}. \quad (8)$$

Thus, the values of the mole fractions of ions in equilibrium in the studied system are presented in (Fig. 6) in the form of a distribution diagram.

According to Fig. 6., all the proposed forms in the studied system exist over a fairly wide pH range; their degree of accumulation or formation is greater than 10%. Therefore, they are formed in amounts significantly exceeding the limits of measurement error, which is ±1–3 mV or 3–5%. The calculation and construction of distribution diagrams is the final stage in refining the composition of the formed coordination compounds and calculating their formation constants.

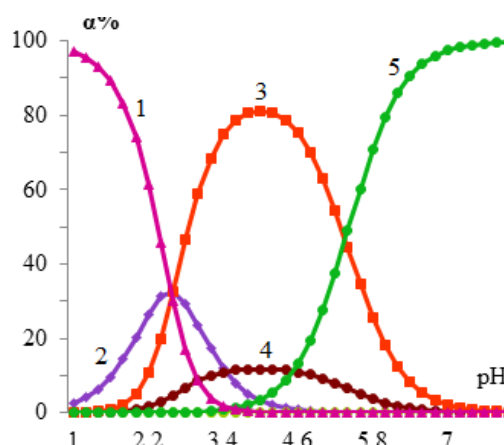


Fig. 6. Dependence of the degree of accumulation of Cu(II) complexes on pH for the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K, $I = 1.0$; $C_{Cu^{2+}} = 0.001$; $C_{Cys} = 0.01$ mol/L. Curves correspond to: 1 – $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; 2 – $[Cu(Cys)(H_2O)_3]^{2+}$; 3 – $[Cu(Cys)(OH)(H_2O)_2]^+$; 4 – $[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$; 5 – $[Cu(Cys)(L)(H_2O)_2]^+$.

However, expressions can be obtained for calculating the mole fractions of free particles and coordination compounds:

$$\alpha_{Cu(II)} = h^3 / (h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (9)$$

$$\alpha_{[Cu(Cys)(H_2O)_3]^{2+}} = \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 / (h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (10)$$

$$\alpha_{[Cu(Cys)(OH)(H_2O)_2]^+} = \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 / (h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (11)$$

$$\alpha_{[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0} = \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h / (h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (12)$$

$$\alpha_{[Cu(Cys)(L)(H_2O)_2]^+} = \beta_{1120}K_1C_{a1}h / (h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h) \quad (13)$$

To calculate the mole fractions of free and complex-bound copper ions, the equations (9–13) are used.

The calculations are completed by determining the final version of the mole fractions (degrees of accumulation) of the complex forms and constructing their distribution curve (Fig. 6).

According to the presented distribution diagrams, the system under study provides 4 ionic equilibria. They are different in composition, stability, and regions of dominance of the complexes on the pH scale. These data obtained from the final results of the refined formation constants of the coordination compounds, after successive approximation of the theoretical and experimental oxidative functions.

From the obtained calculated data and the distribution diagram, the strongly acidic pH region, a complex of composition $[Cu(Cys)(H_2O)_3]^{2+}$ is formed with a formation constant of 7.52 ± 0.01 . It does not contain a hydroxyl group. Then, a mixed-ligand hydroxo complex of composition $[Cu(Cys)(OH)(H_2O)_2]^+$ is formed with a maximum degree of accumulation – 81.30%. The hydrolysis process competes with complexation with HL. Therefore, the fraction of the hydroxo complex (degree of accumulation) is greater than that with the pure cysteine ion. Moreover, the formation constant of the mononuclear complex is greater than that of the hydroxo complex.



Thus, by the oxidative potential method using the oxidative function and the proposed principle of modeling the equilibria of systems, the composition, stability, regions of existence, and degrees of accumulation of cysteinate coordination compounds of copper were determined: $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$; $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

The applicability of the modeling principle in redox systems with amino acids has been studied. It significantly accelerates the calculations and improves their accuracy. The calculated model parameters of the complexes delineate the regions of existence and isolation from solution of stable complexes characterized by a high degree of accumulation. The model parameters can be used as reference material for the targeted synthesis of compounds and for thermodynamic calculations.

Conclusions

1. The processes of formation of copper(II) coordination compounds in the Cu(Hg)–Cu(II)–Cys–H₂O system at a temperature of 298 K and an ionic strength of the solution (NaNO₃) of $I = 1.0$ mol/L were studied by the potentiometric method.

2. Experimental curves of the dependences of the EMF on the negative logarithms of the concentrations of hydrogen ions, copper(II), and cysteine were obtained. The formation of complexes of the following composition in the system was demonstrated: $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$; $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$; $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $[\text{Cu}(\text{Cys})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

Chemical models of the ionic equilibria of the studied system and possible equations for the formation reactions of the indicated complex compounds have been compiled.

Funding

The study was performed within the framework of a project of the Research Institute of Tajik National University.

Compliance with ethical standards

The article does not contain any studies with animals or humans as subjects.

Conflict of interest

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

References

1. Wang W.H., Rusin O., Xu X., Kim K.K., Escobedo J.O., Fakayode S.O., Fletcher K.A., Lowry M., Schowalter C.M., Lawrence C.M., Fronczek F.R., Warner I.M., Strongin R.M. Detection of homocysteine and cysteine. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(45), 15949–15958. DOI: 10.1021/ja054962n.
2. Dugas H., Penney C. Bioorganic Chemistry: A Chemical Approach to Enzyme Action. New York: Springer, 1981, 512 p.
3. Alekseev V.G., Semenov A.N., Pakhomov P.M. Complexation of Ag⁺ ions with L-cysteine. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, 57, 1041–1044. DOI: 10.1134/S0036023612070029.
4. Mironov I.V., Kharlamova V.Y. Gold(I) cysteinate complexes in aqueous solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, 62, 1014–1020. DOI: 10.1134/S0036023617070154.
5. Bobonazarzoda G.B. Study of complexation processes in the Cu(Hg)–Cu(II)–L-Val–H₂O system using the potentiometry method. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2025, 59, 778–784. DOI: 10.1134/S0040579525602420.



6. **Eshova G.B., Davlatshoeva J.A., Miraminzoda F., Rakhimova M.** Study of the Process of Complex Formation between Cu^{2+} Ion and L-Aminopropionic Acid in Aqueous Solution. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2024, 98, 577–582. DOI: 10.1134/S0036024424040071.
7. **Kvyatkovskaya L.V., Mansurov M.M., Yakubov Kh.M.** Redox-metric study of copper (II) complexation in aqueous solutions of monobasic acids. Dushanbe: TSU, 1987, 32 p. (in Russian).
8. **Zavorotny V.L., Kalacheva N.A.** Methodological guide to laboratory work in analytical chemistry. Titrimetric analysis. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2007. 34 p. (in Russian).
9. **Chirkst D.E., Cheremisina O.V., Ivanov I.I., Chistyakov A.A., Lobacheva O.L., Litvinova T.E.** Quantitative analysis. Methodological guidelines for laboratory work. St. Petersburg: St. Petersburg State Mining Institute, 2010, 54 p. (in Russian).
10. **Tensina E.K., Khrapskaya T.A., Kitaeva V.G.** Determination of copper(II) in the medicinal preparation "Copper sulfate" by iodometric titration and complexometry. Abstracts of the XXII Russian Youth Scientific Conference. Yekaterinburg: Ural University Publishing House, 2012, 158–159. (in Russian).
11. **Pravilova S.D., Chaplinsky E.F., Ivanova T.A.** Determination of alkali concentration in a laboratory chemistry practicum. *Modern High Technologies*, 2013, 9, 62–63. (in Russian).
12. **Vasiliev V.P.** Thermodynamic properties of electrolyte solutions. Moscow: Vysshaya Shkola, 1982, 320 p. (in Russian).
13. **Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin, V.V.** Determining the Potential of a Silver/Silver Chloride Electrode at Different Temperatures. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2019, 93, 770–773. DOI: 10.1134/S0036024419040186.
14. **Yusupov Z.N.** Method for determining the composition and formation constants of coordination compounds. Patent RT No. TJ 295. Application No. 37000501, 2001. (in Russian).
15. **Dolzhenkov V.A., Kolesnikov Yu.V.** Microsoft Excel 2002. The most complete guide. St. Petersburg: BHV-Petersburg, 2002, 1053 p. (in Russian).
16. **Cummings S.** VBA for Dummies, 3rd ed. Foster City, CA: IDG Books Worldwide, 1999. 432 p.
17. **Walkenbach J.** Excel 2013 Formulas. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013. 864 p.
18. **Isaac M.P., Finkov M.V.** Graphs, formulas, data analysis in Excel. Step-by-step examples. St. Petersburg: Nauka i Tekhnika, 2023, 384 p. (in Russian).

Received 28.05.2026

Approved after reviewing 18.08.2026

Accepted 14.09.2026



EFFECT OF STABILIZERS ON THE PHYSICAL-MECHANICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF PCM

A.O. Mosov¹, S.Yu. Voronina¹, V.V. Vlasov²

Alexander Olegovich Mosov, Master's student; Svetlana Yuryevna Voronina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Valery Vladimirovich Vlasov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor.

¹Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk, 31 Krasnoyarsky Rabochy pr., simkina_svetlana@mail.ru

²Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.

Keywords:

PCM, epoxy binder, carbon nanotubes, stabilizers, aging, strength, electrical resistance.

Abstract. The paper examines the results of experimental studies on the modification of polymer composite materials (PCM) based on ED-20 epoxy binder with various types of stabilizers. The effect of the concentration of thermal and UV stabilizers on the physical-mechanical parameters and electrophysical characteristics of PCM has been studied. The analysis considers the mechanisms of degradation of the polymer matrix and the role of stabilizing additives in slowing down the processes. Patterns of changes in conductivity and dielectric permittivity depending on the nature of the additives have been revealed. The research optimizes the PCM formulation to balance long-term property stability and the required electrophysical parameters.

For citation:

Mosov A.O., Voronina S.Yu., Vlasov V.V. Effect of stabilizers on the physical-mechanical and electrophysical properties of PCM // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 180-190. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

Polymers are exposed to severe ultraviolet radiation and significant temperature fluctuations in strategically significant sectors such as aerospace, industrial and civil construction, electrical and electronic industries, etc. [1]. It decreases property stability, warping of components, and deterioration of the functional qualities of materials [2–4]. However, it increases the likelihood of emergency situations and requires additional costs for maintenance and repair.

Therefore, there is a need in the development of modification technologies (barrier coatings) [5] or usage of photostable compositions, including epoxy-based ones, to search for a balance between protection and retention of mechanical properties [6]. Practically, on the one hand, a physical barrier is effective only as long as the coating remains intact: in moving mechanisms, as it rapidly degrades and allows access to destructive factors. On the other hand,



UV-resistant resins are not very stable under real operating conditions (humidity, heating, insolation) as aging decreases their performance characteristics [7]. The study of their electrophysical properties is of particular interest since they are sensitive to structural changes at the molecular level and can serve as an indicator of the onset of degradation [8]. Moreover, the stability of dielectric characteristics is a critical parameter for electronics, cable engineering, etc.

Nowadays, the protection of polymer-based products from degradation is mainly provided by introducing of antioxidants and stabilizers into the composition [10]. This approach ensures comprehensive protection throughout the entire volume of the product, effectively counteracting thermo-oxidative and photochemical degradation, extending the limits of thermal stability. However, it decreases their physical-mechanical properties. [11].

The purpose of the research is to study the effect of various types of thermal and UV stabilizers on the physical-mechanical and electrophysical properties of polymer composite materials (PCM) based on ED-20 epoxy binder modified with single-walled carbon nanotubes, identify the role of stabilizers in slowing down the degradation of the polymer matrix to preserve the strength characteristics of the material.

Main body

During the research we develop the technology for producing samples with different types of stabilizers, introduce a conductive filler – a concentrate of single-walled carbon nanotubes, perform mechanical tensile tests on samples before and after combined UV and thermal exposure to evaluate changes in strength and elastic modulus, measure the electrical resistance of samples with carbon nanotubes during degradation, and evaluate the dynamics of its change as an indicator of the structural integrity of the percolation network [12], compare the effectiveness of various stabilizers and their combinations in terms of preserving the physical-mechanical and electrophysical characteristics [13], justify the optimal formulation for ensuring a balance between long-term property stability and the required electrophysical parameters. Two types of samples were manufactured for the degradation experiment in two stages:

- evaluation of the effect of stabilizers on the strength properties of the polymer matrix (samples with stabilizers);
- evaluation of changes in electrical resistance in PCM samples (samples with electrically conductive structures and stabilizers).

The object of experimental studies was a nanomodified polymer material. ED-20 epoxy diene resin (RUSECOCHIM OOO, Russia) was used as the polymer matrix (part A) for the fabrication of PCM. It is used in industry in pure form or as a component of composite materials – casting and impregnating compounds, adhesives, sealants, binders for reinforced plastics, and protective coatings [14]. Etal-45 (EPITAL R&D Center AO, Russia) was used as a hardener (part B) at a resin-to-hardener ratio of 2:1. It is a non-toxic amine-type hardener for epoxy resins and compounds based on them.

Modern polymer compositions require a multi-stage stabilization system. To protect against light aging, UV stabilizers UV-783 (HALS 783, UV Light Stabilizer 783, Tinuvin 783)



(Table 1) in the form of white granules are used [15]. They are used in the production of UV-resistant durable PCM based on polymers. In order to protect against high temperatures and oxidation, thermal stabilizers Diaphene FP or Neozone D are introduced into the composition. Diaphene FP is the brown-gray granulated substance readily soluble in benzene and carbon tetrachloride, but insoluble in water; Neozone D is a brown crystalline powder increasing the resistance of materials to failure under repeated deformations (fatigue resistance) and provides protection against light-ozone exposure.

The process of introducing stabilizers into component A of the epoxy resin was conducted using an IKA T18 ULTRA TURRAX mechanical disperser at a speed of 3000 rpm for 5 min at room temperature. The stabilizers were preliminarily ground to a powder using a mortar and pestle.

Table 1. Technical characteristics of the stabilizers

Name	UV-783	Diaphene FP
	Value	
Molecular weight, a.m.u.	708.34	226
Density, kg/m ³	514	1180
Melting point, °C, range	50-130	75
Ignition temperature, °C	more than 200	238

To ensure electrical conductivity of the epoxy resins while maintaining mechanical properties and with minimal impact on the polymer matrix, a carbon nanotube concentrate (TUBALL MATRIX 301) with a single-walled carbon nanotube content of 10% (NPK OCSiAl LLC, Russia) was introduced into part A using a combined dispersion method (mechanical and ultrasonic) [16]. The effectiveness of additionally using ultrasound is due to ultrasonic waves making oscillations and shearing stresses in the liquid medium; it promotes nanotube dispersion. Mixing of the nanotube concentrate in component A of the epoxy resin was performed using a mechanical disperser at a speed of 3000 rpm for 5 min. This was followed by mixing with an I100-6/840 ultrasonic homogenizer for 5 min at 50% power. The combination of the two dispersion methods was applied for three times.

The obtained polymer mixtures were degassed under vacuum to remove bubbles; component B (hardener) was added and the mixture was stirred with a mechanical disperser for 5 min at 3000 rpm. The resulting polymer mixture was poured onto a fluoroplastic mold, where copper mesh contacts were preliminarily placed at the ends of the working part of the dog-bone specimens to ensure a stable signal during electrical resistance measurements of the PCM samples. The mold was clamped with a second plate on top, and the polymerization process was performed in a drying oven (ShS-080-01) at 50 °C for 6 h.

The test samples were manufactured in the mold of a dog-bone (type 1B) in accordance with GOST 11262-2017 (ISO 527-2:2012) – the interstate standard ‘Plastics. Tensile test method’ [17].

For the tests, several groups of samples were prepared depending on the ratios and selection of stabilizers. The compositions of the polymer formulations for the first stage (without electrically conductive filler) are given in Table 2.

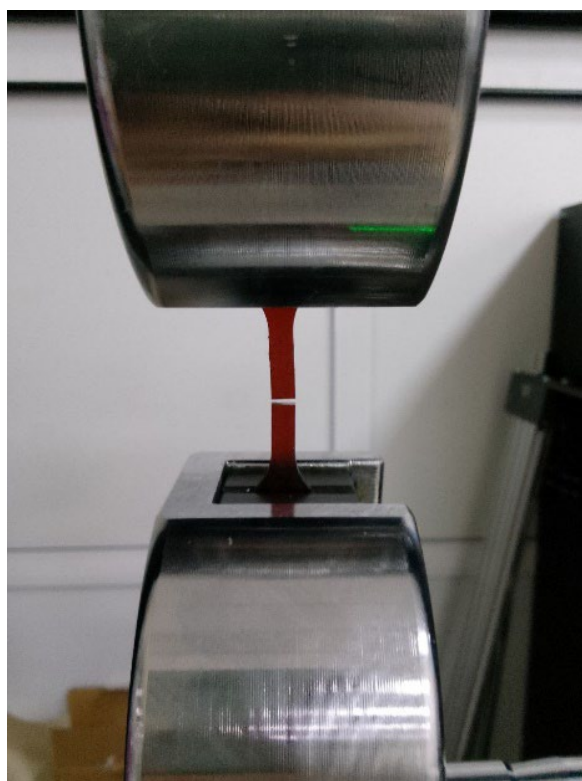
**Table 2.** Compositions of polymer compound samples for testing

Sample name	Binder content, %	Stabilizer content, %		
		Diaphene FP	Neozone D	UV-783
Composition 1	100.0	-	-	-
Composition 2	99.0	1	-	-
Composition 3	99.0	-	1	-
Composition 4	98.5	-	-	1.5
Composition 5	97.5	1	-	1.5

Aging of the samples to simulate UV and thermal exposure conditions was performed on a special test bench (Figure 1a) developed at Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. The test bench is equipped with a 15 W UV lamp with an ultraviolet output of 33 to 40% and a heating element to maintain the required temperature inside the unit. The UV radiation intensity on the sample surface was 1941.17 W/m² [18]. The test bench allows the combined effect of UV radiation and heat on the samples to be reproduced over an extended period. The temperature in the chamber was maintained at 40 °C throughout the experiment.



a



b

Fig. 1. Samples in the aging test bench (a) and on the tensile testing machine (b)

To assess the long-term stability of the properties of the polymer compositions, accelerated aging tests were conducted at exposure times of 168, 336, and 504 h. The choice of the upper temperature limit (40 °C) is due to the fact that exceeding it (closer to the glass transition temperature of the polymer matrix, above 50 °C) could decrease the geometric stability of the samples.



According to literature data [18], the annual UV dose in regions with high levels of solar radiation is on average $2.5 \cdot 10^8$ J/m². Substituting the UV irradiation intensity measured on the sample surface into the calculation, the time required to accumulate an equivalent annual dose under laboratory conditions is:

$$t_e = \frac{W}{I} = \frac{2,5 \cdot 10^8}{1941,17} = 1,29 \cdot 10^5 \approx 35,8 \text{ h.}$$

where t_e is the time to reach the UV dose, s; W is the UV dose over time t , J/m²; I is the UV irradiation intensity, W/m².

Thus, to reach the annual UV dose typical of a warm climate, 35.8 h of continuous operation of the setup is sufficient. According to the approach described in [18–19], the acceleration factor k is defined as the ratio of the natural aging time to the accelerated aging time at the same accumulated dose:

$$k = \frac{t_{nat}}{t_e} = \frac{3,154 \cdot 10^7}{1,29 \cdot 10^5} \approx 244,5$$

Indeed, 1 hour of testing in the UV chamber is equivalent to approximately 244.5 hours of natural exposure at the average annual intensity. Therefore, the duration of accelerated testing (168, 336, and 504 hours) simulates different periods of material service life.

Tensile tests of the samples were conducted in accordance with GOST 32656-2017 'Polymer composites. Test methods. Tensile test methods' [20]. The several groups of PCM samples with different compositions were prepared for the tests.

The samples were tested on an electromechanical testing machine of the MIM series (Russia) in accordance with GOST, with a maximum load capacity of 10 kN. The samples were secured in the grips and subjected to uniaxial tension until failure in accordance with GOST 11262-2017 (ISO 527-2:2012).

Experimental part

The tensile strength values obtained during the tests for all five investigated compositions of polymer formulations (Table 2) are as follows: control (composition 1 – without stabilizers), containing the antioxidant Neozone D (composition 3), the phenolic antioxidant Diaphene FP (composition 2), the photostabilizer UV-783 (composition 4), and their combination (composition 5) – both for the initial state and after 504 h of combined UV and thermal exposure – are shown in Figure 2. The histogram compares the results for the initial samples (without stabilizers), for compositions containing the phenolic antioxidant Diaphene FP, the photostabilizer UV-783, and their binary combination, both in the as-molded state and after 504 h of combined exposure to UV radiation and elevated temperature. It shows a visual effect of each introduced stabilizer on the retention of mechanical properties of the polymer matrix under accelerated aging conditions.

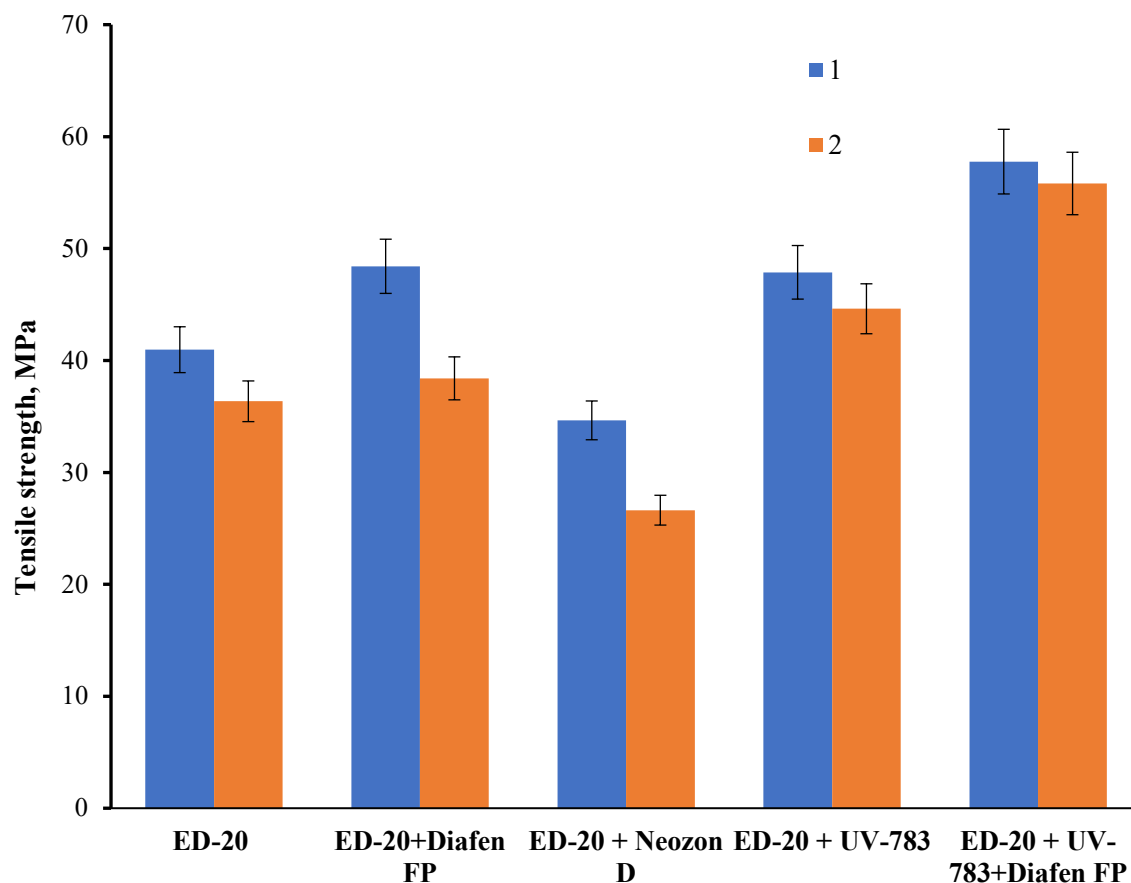


Fig. 2. Effect of stabilizers on the tensile strength of polymer composition samples before (1) and after (2) UV and thermal degradation for 504 h

The analysis of the tensile strength of the samples presented on Fig. 2, shows additives affect of the mechanical properties of the polymer matrix. However, the nature and degree of this effect differ. The phenolic antioxidant Diaphene FP moderately increases the strength characteristics compared to the control sample. It is probably due to additional structuring of the polymer through the formation of physical crosslinks.

The photostabilizer UV-783 (oligomeric hindered amine light stabilizer, HALS) provides the increase in strength among all single-factor additives. Its high efficiency is explained by the thermal stability, low migration, and the possible formation of additional physical crosslinks in the polymer network.

The evaluation of the effectiveness of combined stabilization is of particular interest. The polymer blend with UV-783 and Diaphene FP stabilizers also gives high values of strength increase, comparable to the sample containing only UV-783. The combined use of UV stabilizers and antioxidants is generally aimed at formation of multi-level protection system. The combination of UV-783 with a phenolic-type antioxidant provides more effective suppression of degradation both on the surface and in the bulk of the material. Thus, based on the results of mechanical tests, further studies of the effects of UV and thermal degradation were continued on the composition ED-20 + UV-783 + Diaphene FP. This composition demonstrated the maximum strength among the studied samples, amounting to about 55 MPa.



At the second stage, electrically conductive filler – a single-walled carbon nanotube concentrate (TUBALL MATRIX 301) – was introduced into the polymer matrix of the selected compositions. Based on rheological studies, the optimal CNT concentration of 1.0 wt. % was selected, ensuring the formation of a stable percolation network while maintaining the technological viscosity of the binder. Table 3 gives the modified compositions.

Table 3. Compositions of PCM samples for testing

Sample material	Binder content, %	CNT content, %	Stabilizer content, %	
			Diaphene FP	UV-783
Composition 1 + TUBALL MATRIX 301	99.0	1	-	-
Composition 5 + TUBALL MATRIX 301	96.5	1	1	1.5

To study the effect of the combined action of two factors on the electrically conductive characteristics, the PCM samples were divided into two groups: composition 1 – the ED-20 base matrix with carbon nanotubes (without stabilizers), and composition 5 – additionally containing 1.5% photostabilizer UV-783 and 1% antioxidant Diaphene FP. Figure 3 shows the dynamics of the change in tensile strength for these two groups during 504 h of combined UV and thermal exposure.

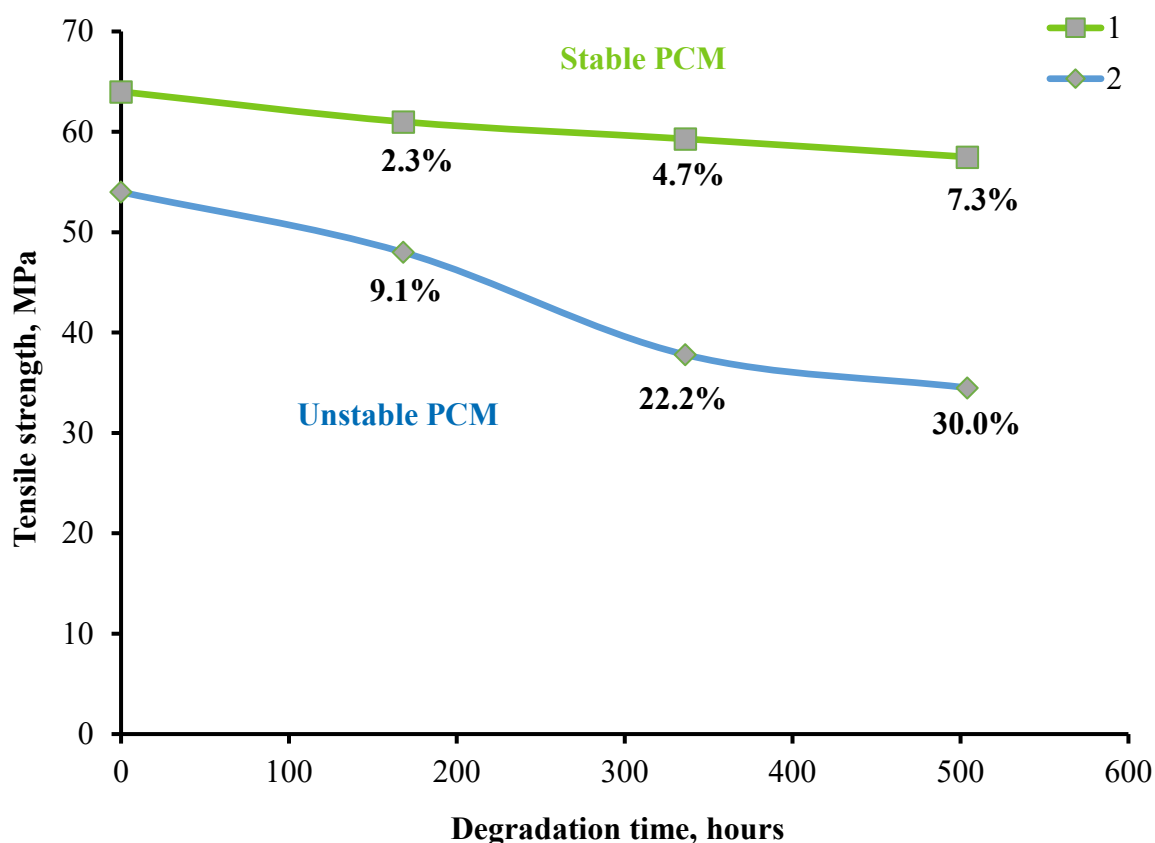


Fig. 3. Effect of stabilizers on the tensile strength of electrically conductive PCM samples based on ED-20 epoxy binder with 1.0 wt. % TUBALL MATRIX 301 during combined UV and thermal exposure for 504 h: 1 – samples with a combined stabilizer system (UV-783 1.5% + Diaphene FP 1%); 2 – unstabilized samples



A comparative analysis of the two series of samples revealed fundamental differences in the degradation kinetics of mechanical properties with a sequential increase in exposure time in the UV chamber. There were the following control series: without stabilizers (ED-20 with TUBALL MATRIX 301), and with a combined protection system (ED-20 + UV-783 with Diaphene FP and TUBALL MATRIX 301). At the initial state, the stabilized composition 5 exceeds the unstabilized counterpart (composition 1) in strength by 18.5% (64 MPa vs. 54 MPa). This improvement is due to several factors. Firstly, the oligomeric UV stabilizer UV-783, having low migration, can form additional physical crosslinks with the epoxy matrix through hydrogen bonds between the amine groups of the HALS and the hydroxyl groups of the resin increasing the network density. Secondly, the combination with the phenolic antioxidant Diaphene FP uniformly distributes the local stresses at the microlevel, reducing the concentration of defects inevitably arising upon filler introduction. As a result, the polymer matrix becomes more homogeneous. It increases the strength before the start of accelerated aging.

After 168 h of aging, the strength of composition 1 + TUBALL MATRIX 301 drops to 48 MPa; the stabilized composition 5 retains 62.5 MPa (a decrease of 2.3%). Thus, at the initial stage, the combination of Diaphene FP + UV-783 effectively slows down the degradation of the polymer matrix.

Upon increasing the exposure time to 336 h, the strength of the unstabilized sample decreases to 42 MPa (total decrease of 22.2%). For the stabilized composition, it is 61 MPa (−4.7%). At the same time, the additional strength loss in the interval of 336–504 h for the unstabilized material reaches 17.8%; for the stabilized material it is only 5.5%. It indicates the maintenance of protective efficiency at long exposure times and prevents the degradation of the interphase contacts.

A similar trend is observed for the elastic modulus. The initial modulus of composition 5 with TUBALL MATRIX 301 (3450 MPa) exceeds that of composition 1 with TUBALL MATRIX 301 (3250 MPa) by 6.2%. After 336 h of aging, the modulus of composition 1 decreases to 2900 MPa (a decrease of 10.8%), while that of composition 5 decreases to 3200 MPa (a decrease of 7.2%). By 504 h, the modulus of composition 1 drops to 2600 MPa (total decrease of 20%), and that of composition 5 to 3050 MPa (total decrease of 11.6%). Thus, stabilization effectively slows down the degradation of both the strength and elastic properties of the electrically conductive nanocomposite.

To measure the change in electrical resistance of the samples under degradation, a UT61E digital multimeter with NCV function (Russia) was used. The multimeter was connected to the samples using clamps to the copper contacts integrated into the PCM samples during molding. Resistance measurements were performed before the start of the tests and then weekly for three weeks (504 h) of exposure of the samples in the UV chamber, combining UV radiation and temperature.

Figure 4 shows the dynamics of the change in electrical resistance for two groups of PCM samples based on ED-20 epoxy binder modified with 1.0 wt. % single-walled carbon nanotubes: without stabilizers (ED-20 + TUBALL MATRIX 301) and with a combined stabilizer system (ED-20 + UV-783 + Diaphene FP + TUBALL MATRIX 301) during 504 h of combined UV and thermal exposure.



By the end of the observation period (504 h), their electrical resistance reaches values significantly exceeding those of the stabilized composites. The samples without stabilizers show a sharp increase in resistance already at the initial stages of degradation. In the first week (168 h), an increase in resistance by a factor of 1.5 relative to the initial level is recorded.

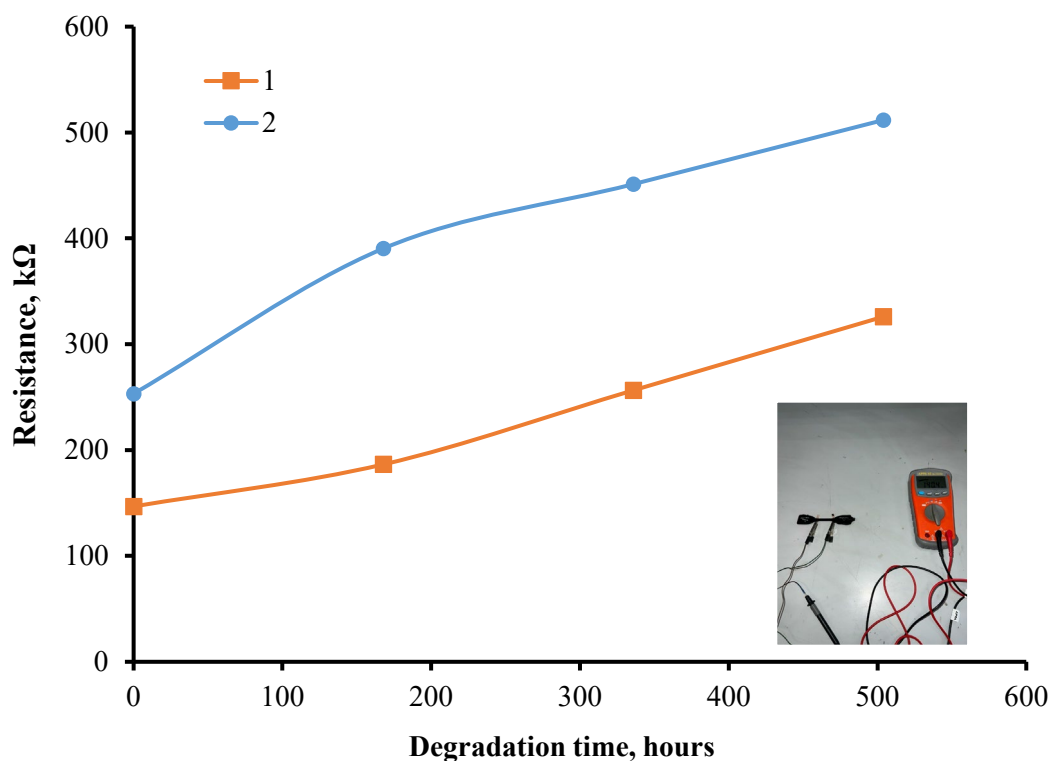


Fig. 4. Change in electrical resistance of PCM samples based on ED-20 epoxy binder with 1.0 wt. % TUBALL MATRIX 301 during combined UV and thermal exposure: 1 – samples with a combined stabilizer system (UV-783 1.5% + Diaphene FP 1%, composition 5, Table 3); 2 – samples without stabilizers

As a result, after 504 h of exposure, the resistance of unstabilized samples (ED-20 + TUBALL MATRIX 301) increases from 253 to 510 kΩ. This is likely due to extensive disruption of percolation contacts between nanotubes as a result of polymer matrix degradation: microcracks appear, surface layers undergo oxidation, and polymer chains are broken. In contrast, the introduction of a combined stabilizer system (UV-783 with Diaphene FP) significantly slows the resistance: over the same 504 h, the increase is slightly more than twofold from the initial value – from 145 to 325 kΩ (Composition 5 + TUBALL MATRIX 301).

This difference is explained by the mechanism of action of the stabilizers. UV-783 effectively quenches free radicals formed under UV exposure, preventing photo-oxidation of the surface and subsurface layers. Due to its oligomeric structure, it migrates less and provides long-term protection. Diaphene FP suppresses thermo-oxidative degradation in the bulk of the matrix upon heating. As a result, the polymer matrix retains its integrity, the number of microcracks and chain breaks is reduced, and the conductive network of carbon nanotubes remains virtually unchanged. Thus, the introduction of stabilizers reduces the rate of resistance increase compared to unstabilized samples after 504 h of combined thermal and UV exposure of the PCM samples.



Conclusions

The research studied the effect of stabilizers (UV-783, Diaphene FP) on the physical-mechanical and electrophysical properties of polymer composite materials based on ED-20 epoxy binder modified with single-walled carbon nanotubes.

As a result, the introduction of stabilizers (UV-783, Diaphene FP) in an amount of 1–1.5 wt. % changes the strength characteristics of the polymer compositions. The highest increase in the elastic modulus in tension is provided by the photostabilizer UV-783, which is probably associated with the formation of additional physical crosslinks in the polymer network. The combined use of the two stabilizers (formulation 5) provides maximum retention of mechanical properties after 504 h of combined UV and thermal exposure.

The electrical resistance of nanomodified PCM is a highly sensitive non-destructive indicator of structural degradation of the polymer matrix. The initial resistance of unstabilized samples was 253 k Ω , while that of samples with a combined stabilizer system was 145 k Ω . After 504 h of combined UV and thermal exposure, the resistance of unstabilized samples increased to 510 k Ω , indicating disruption of percolation contacts between nanotubes. At the same time, for samples containing stabilizers (UV-783 with Diaphene FP), the resistance did not exceed 325 k Ω . It corresponds to an increase of slightly more than two times relative to the initial level.

A correlation has been established between the retention of mechanical properties and the stability of electrical resistance. It allows ones to recommend this resistance measurement method for rapid non-destructive monitoring of the integrity of the conductive network and for predicting the durability of PCM based on epoxy binder under combined exposure to UV radiation and elevated temperatures.

The scientific and practical significance of this work substantiates the possibility of optimizing PCM formulation by selecting a combination of stabilizers. It ensures a balance between the stability of physical-mechanical characteristics and the required electrophysical parameters. The proposed approach significantly extends the service life of electrically conductive polymer composites while maintaining their functionality in aerospace, electrical engineering, and other industries where long-term property stability and resistance to UV and thermal exposure are critical.

References

1. Shi Z., Zou C., Zhou F., Zhao J. Analysis of the Mechanical Properties and Damage Mechanism of Carbon Fiber/Epoxy Composites under UV Aging. *Materials*, 2022, 15(8), 2919. DOI: 10.3390/ma15082919
2. Laptev A.B., Nesterov A.S., Vardanyan A.M., Nikolaev E.V. Printsipy vozdeystviya tepla, vlagi i ul'trafiioletovogo izlucheniya na polimernyye materialy i izucheniye ikh svoystv metodom faktornogo eksperimenta. *Trudy VIAM*, 2021, 8(102), 34–43. (in Russian) DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-34-43
3. Petukhova E.S., Fedorov A.L. Climatic tests of polyethylene based composite materials containing various types of stabilizers. *Arctic and Subarctic Natural Resources*, 2019, 24(4). 161–168. (in Russian) DOI: 10.31242/2618-9712-2019-24-4-16
4. Nizin D.R., Nizina T.A., Selyaev V.P., Kanaeva N.S. Reversible and irreversible changes in the properties of polymer materials during full-scale climatic aging. *Smart Compositein Construction*, 2022, 3(1), 18–29. (in Russian). DOI: 10.52957/27821919_2022_1_18



5. Huang J., Kuo C., Choi K., Tsai H. Anti-corrosive and UV-resistant three-dimensional epoxy coating based on reduced graphene oxide, modified carbon nanotubes. *Polym. Degrad. Stab.*, 2024, 110629. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110629
6. Du B., Chen N., Zhang G. Enhanced ultraviolet aging resistance of epoxy resins through surface enrichment achieved by fluorinated graphene oxide@CeO₂. *Compos. Sci. Technol.*, 2024, 110655. DOI: 10.1016/j.compscitech.2024.110655
7. Rabnawaz M., Selke S.E.M., Wyman I. Degradation, Stabilization, and Recycling of Packaging Materials. 1st ed. *Wiley-Blackwell*, 2025, 384 pp. DOI: 10.1002/9781394294299.
8. Huang X., Zhang S., Zhang P. Autonomous indication of electrical degradation in polymers. *Nat. Mater.*, 2023, 22(2), 237–243. DOI: 10.1038/s41563-022-01435-5
9. Zhang Y., Li X., Wang H. Electrical conductivity evolution of carbon nanotube/epoxy composites under combined UV and thermal aging. *Compos. Sci. Technol.*, 2023, 234, 109942. DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.109942
10. Kumar A., Singh B.P., Choudhary V. Synergistic effect of UV stabilizer and antioxidant on the degradation kinetics of epoxy nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, 2022, 198, 109875. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109875
11. Chen X., Wang J., Liu Y. Efficiency of UV-783 and Diafen FP in delaying the resistivity increase of conductive polymer composites under hydrothermal aging. *Prog. Org. Coat.*, 2024, 189, 108267. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108267
12. Tian C., Wang Y., Yang Q., Ge Z., Du. Y. Smart properties of carbon nanotube-epoxy composites. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part L*. 2020, 234(11) 1409-1416. DOI: 10.1177/1464420720942934.
13. Liao L.M., Pan C.X. Enhanced Electrochemical Capacitance of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Synthesized from Amine Flames. *Soft Nanoscience Lett.*, 2011, 1(1), 16–23. DOI: 10.4236/snl.2011.11004.
14. Korsakov A.V., Nedorubov A.S., Pashkov A.I., Shalygina T.A., Voronchikhin V.D., Vlasov V.V. Study of modification of epoxy resin with maleic anhydride and the possibility of its use in protective coatings. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2024, 5(4), 12-133. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-128-133
15. Sun X., Zhu Y., Mao J. UV aging behavior evolution characterization of HALS-modified asphalt based on micro-morphological features. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2023, 62(1), 20230306. DOI: 10.1515/rams-2023-0306
16. Semenukha O.V., Voronina S.Yu., Fesik S.A. Study of the effect of a hybrid filler on the strain sensitivity of a nanocomposite material. *Siberian Aerospace Journal*, 2024, 25(2), 256–263. (in Russian) DOI: 10.31772/2712-8970-2024-25-2-256-263.
17. GOST 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Plastics. Tensile test method. Moscow, Standartinform Publ., 2018, 25 p. (in Russian)
18. Eremin N.V., Voronina S.Y., Shalygina T.A., Vlasov V.V., Sukhanova A.A. Impact of artificial aging on the physical and mechanical properties of polycaprolactone under the combined effect of UV-radiation and elevated temperatures. *Polym.-Plast. Technol. Mater.*, 2025, 64(8), 1235-1251. DOI: 10.1080/25740881.2025.2456941
19. Eremin N.V., Voronina S.Y., Shalygina T.A., Vlasov V.V., Fesik S.A., Sukhanova A.A. Effect of artificial UV-thermal ageing on the structural and mechanical properties of PLA and PBAT. *Express Polym. Lett.*, 2026, 20(2), 168-185. DOI 10.3144/expresspolymlett.2026.14.
20. GOST 32656-2017 (ISO 527-4:1997, ISO 527-5:2009). Polymer composites. Test methods. Tensile test. Moscow, Standartinform Publ., 2017, 31 pp. (in Russian)

Received 02.06.2026

Approved after reviewing 27.07.2026

Accepted 19.08.2026



EFFECT OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF A COPPER-ZINC-ALUMINUM CATALYST OBTAINED BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS ON ITS TEXTURAL PROPERTIES

A. A. Smirnova, D. V. Smirnov, R. N. Rumyantsev

Anastasia Aleksandrovna Smirnova, Junior Researcher; Dmitry Vladimirovich Smirnov, Researcher, Candidate of Technical Sciences; Ruslan Nikolaevich Rumyantsev, Head of the Laboratory, Candidate of Technical Sciences. Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, 7, Sheremetevsky pr., 326813@bk.ru

Keywords:

Catalyst, carbon monoxide conversion, crystallites, mechanochemical synthesis

Abstract. The research studies the influence of the ratio of initial components on the physicochemical and textural properties in the mechanochemical synthesis of catalysts for carbon monoxide conversion. The catalysts were synthesized using copper, zinc, and aluminum oxides in various percentage ratios as precursors. The specific surface area values were determined. Based on the results of X-ray phase analysis, crystallite sizes were calculated. Correlations between the specific surface area and catalyst composition were identified. Mechanochemical activation and subsequent thermal treatment do not change the phase and elemental composition of the catalysts.

For citation:

Smirnova A.A., Smirnov D.V., Rumyantsev R.N. Effect of the chemical composition of a copper–zinc–aluminum catalyst obtained by mechanochemical synthesis on its textural properties // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 191-197. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

Catalysts based on the CuO/ZnO/Al₂O₃ oxide system are an integral part of the chemical industry. They have wide application in large-scale industrial processes such as methanol synthesis [1], water-gas shift conversion of carbon monoxide in ammonia and hydrogen production [2], dimethyl ether synthesis [3, 4], etc. [5–9]. Due to the import substitution, recent efforts have been directed toward the development of technologies for the preparation of new and the improvement of existing catalysts. It ensures the relevance of the research.

The main characteristics of catalysts are their physicochemical and catalytic properties. Catalysts based on the three-component CuO/ZnO/Al₂O₃ oxide system should exhibit high activity and selectivity, mechanical strength, resistance to deactivation by catalytic poisons, and stability during operation [10].

The textural and physicochemical properties of catalysts largely depend on the methods of their preparation [11, 12]. One of the modern methods for the synthesis of catalysts is mechanochemical activation (MCA) [13]. This method is more promising, relevant,



environmentally friendly, and cost-effective compared to other ones. The technology eliminates the disadvantages of traditional synthesis routes by reducing the number of process steps and large volumes of wastewater. In addition, MCA is used to form a defective structure in catalysts and accelerate their chemical interaction processes [14]. Moreover, it also modifies the catalytic properties [15] and enhances the effect of thermal treatment [16].

During catalyst synthesis by MCA, changes occur in the crystal structure of the catalyst, including in the coherent scattering region (CSR). Catalyst activity depends on many factors, such as specific and active surface area, porosity, dispersion of the active metal, and its particle size [17].

The purpose of this study is to demonstrate the effect of the composition of the initial metal oxide mixture used in the synthesis on the change in the CSR of the finished catalyst.

Main body

During the study, a series of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for carbon monoxide conversion and methanol synthesis were synthesized. Powdered copper oxide (CuO, chemically pure), zinc oxide (ZnO, chemically pure), and aluminum oxide (γ -Al₂O₃, chemically pure) with densities of 1.9 cm³/g, 0.745 cm³/g, and 1.2 cm³/g, respectively, were selected as initial materials.

The samples were prepared by joint mechanical activation of a mixture of copper, zinc, and aluminum oxides for 15 min, followed by thermal treatment of the resulting mixture at 350 °C for 6 h. Table 1 presents the compositions and ratios of the samples.

Table 1. Chemical composition of the studied samples

No.	ZnO, wt. %	CuO, wt. %	Al ₂ O ₃ , wt. %
I	30	60	10
II	35	55	10
III	40	50	10
IV	45	45	10
V	50	40	10
VI	55	35	10
VII	60	30	10
VIII*	25	57	18

* – the composition of the sample was selected based on literature analysis.

Mechanochemical synthesis was conducted in a vibratory roller-ring mill VM-4 (Czech Republic). It is designed for grinding (dry or wet) of bulk materials in continuous mode. Characteristics are as follows: impact-shear action on the ground material, oscillation frequency is 930 min⁻¹; vibration amplitude in the radial direction is 10 mm, in the axial direction is 1 mm; mass of grinding bodies is 1194 g, mass of loaded material is 20.0–40.0 g; energy intensity of the mill under these parameters is 0.878–1.754 kW/kg.

Qualitative X-ray analysis was conducted on a POWDIX 600 X-ray diffractometer using CuK α radiation ($\lambda = 0.15406$ nm, Ni filter). The power supply parameters were 30 kV and 5 mA. A high-speed silicon linear detector was used. Scanning was performed in continuous mode, i.e., there were no delays at specific points. The method consists in comparing the interplanar spacings, lines, and their intensities obtained from the analysis of the diffractograms of the substances under study with tabulated data. The interpretation of the X-ray analysis results was performed using the Minkrist database.



The specific surface area and porosity were determined by low-temperature nitrogen adsorption using the BET method on a Sorbi-MS instrument. It is used for measuring textural characteristics of disperse and porous materials by low-temperature adsorption of inert gases.

Energy-dispersive analysis and surface morphology studies were performed on a VEGA 3 SBH TESCAN electron microscope. The elemental composition was determined using an X-ray energy-dispersive spectrometer (Oxford Instruments Nano Analysis, UK) with an X-ACT detector.

The calculation of coherent scattering regions for copper was performed according to the following formula:

$$D_{\text{circCu}} = \frac{K\lambda}{L\cos\theta};$$

where K is the Scherrer constant; λ is the X-ray wavelength; L is the peak width at half height; θ is the peak position.

Fig. 1 shows the X-ray diffraction patterns of a series of catalyst samples mechanically activated for 15 min without subsequent thermal treatment. All phases in the diffractograms were identified using the Minkrist database. The copper oxide phase corresponds to CuO (card No. 10200), zinc oxide – ZnO (card No. 5368), and aluminum oxide – Al_2O_3 (card No. 1029), respectively.

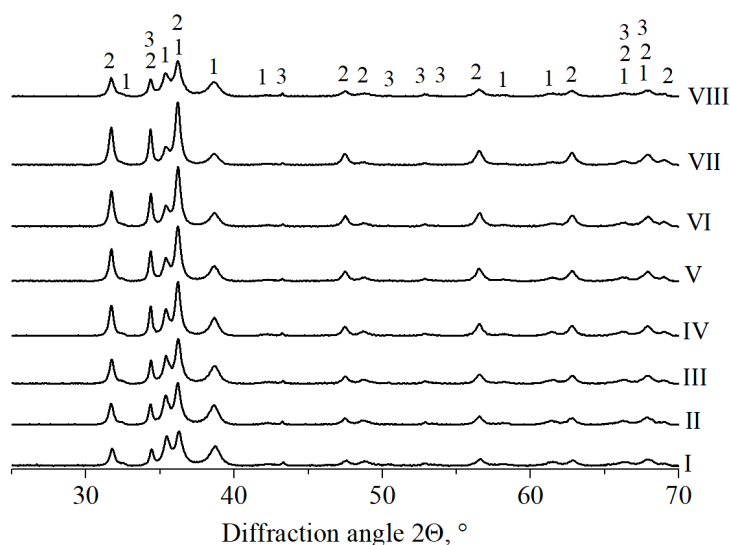


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples synthesized by MCA for 15 min without calcination. The designation of the diffractograms corresponds to the sample numbers presented in Table 1. 1 – CuO; 2 – ZnO; 3 – Al_2O_3 .

With an increase in the zinc oxide content (Table 1), a noticeable increase in the intensity of the corresponding phase reflections is observed; changes are especially evident in the regions of 30–32° and 33–34°. In addition, in the region of 32–33° a gradual disappearance of the peak characteristic of the copper oxide phase occurs due to a gradual change in its amount in the samples (Table 1). The reflections of the phases characteristic of aluminum oxide change to a minor extent. However, despite all changes in the composition, peak broadening is observed in the region of 30–40°. It shows the formation of solid solutions and interaction between copper and zinc oxides, confirmed by an increase in crystallite size. X-ray diffraction patterns of the calcined samples were also obtained (Fig. 2).

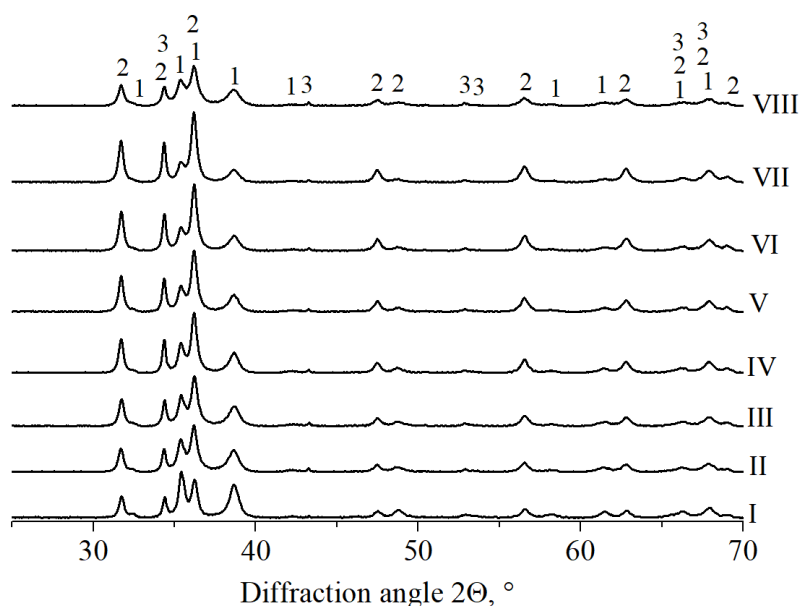


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples synthesized by MCA for 15 minutes and calcined at 350 °C for 6 hours. The designation of the diffractograms corresponds to the sample numbers presented in Table 1. 1 – CuO; 2 – ZnO; 3 – Al₂O₃.

As a result of calcination of the samples at 350 °C, no significant changes in the phase composition occur. An increase in the intensity of the main reflections of the oxide phases is observed. As a result, the samples become more crystalline during calcination.

A study of the specific surface area (S_{sp}) of the synthesized samples was conducted. The results are presented in Table 2. After MCA without calcination, an increase in the specific surface area was observed with increasing zinc oxide content. Calcination makes the change in this parameter less linear, while maintaining the general trend toward an increase.

Based on the results of X-ray phase analysis, crystallite sizes (D_{CSR}) were calculated. They are approximately equal to the size of the coherent scattering region. Table 2 presents the average CSR values for the copper oxide phase. Similarly, to the specific surface area, with an increase in the zinc oxide content in the sample, a wave-like increase in the crystallite size of copper oxide occurs.

Table 2 – Textural properties of the studied samples

Sample No.	S_{sp} , m ² /g		D_{circCu} , nm	
	Samples after MCA	Samples after MCA and heat treatment at 350 °C	Samples after MCA	Samples after MCA and heat treatment at 350 °C
I	15.8±0.2	18.7±0.3	15±0.5	18±0.7
II	19.1±0.1	26.3±0.3	20±0.9	19±0.7
III	17.9±0.1	19.3±0.1	19±0.9	28±1.3
IV	19.7±0.1	22.6±0.1	18±0.8	20±1.1
V	21.0±0.0	17.2±0.1	17±0.8	22±1.2
VI	23.8±0.0	27.2±0.1	19±1.0	32±2.1
VII	24.1±0.1	24.1±0.1	23±1.1	18±0.9
VIII	19.6±0.1	22.3±0.1	19±0.7	24±2.0



Table 3 presents the change in elemental composition during the synthesis and thermal treatment of the samples.

Table 3 – Elemental composition of the samples

Sample No.	Element, %			
	O	Al	Cu	Zn
Samples after MCA				
I	22.8	5.3	47.6	24.3
II	22.9	5.6	42.6	28.9
III	22.8	5.5	38.1	33.6
IV	22.7	5.4	31.6	40.3
V	22.8	5.7	30.5	41.0
VI	22.5	5.2	26.6	45.7
VII	22.7	5.6	22.8	48.9
VIII	23.7	7.3	40.2	28.8
Samples after MCA and heat treatment at 350 °C				
I	22.7	5.3	46.5	25.5
II	22.9	5.7	42.2	29.2
III	22.7	5.4	40.3	31.6
IV	22.8	5.8	33.0	38.4
V	23.0	6.1	30.4	40.5
VI	22.7	5.6	27.0	44.7
VII	23.0	6.1	23.4	47.5
VIII	24.1	8.2	39.6	28.1

The percentage content of each component varies proportionally to the corresponding ratio of the starting raw materials. The elemental composition indicates the absence of iron in the samples. However, it could be a result of a mill wear. Calcination of the synthesized samples also showed no change in chemical composition.

The surface morphology shown in Figure 3 demonstrates the effect of copper content on the particle size of the resulting catalyst. The particle size of sample VII, containing the least amount of copper, is much larger than that of the other samples. At the same time, this sample has the highest specific surface area.

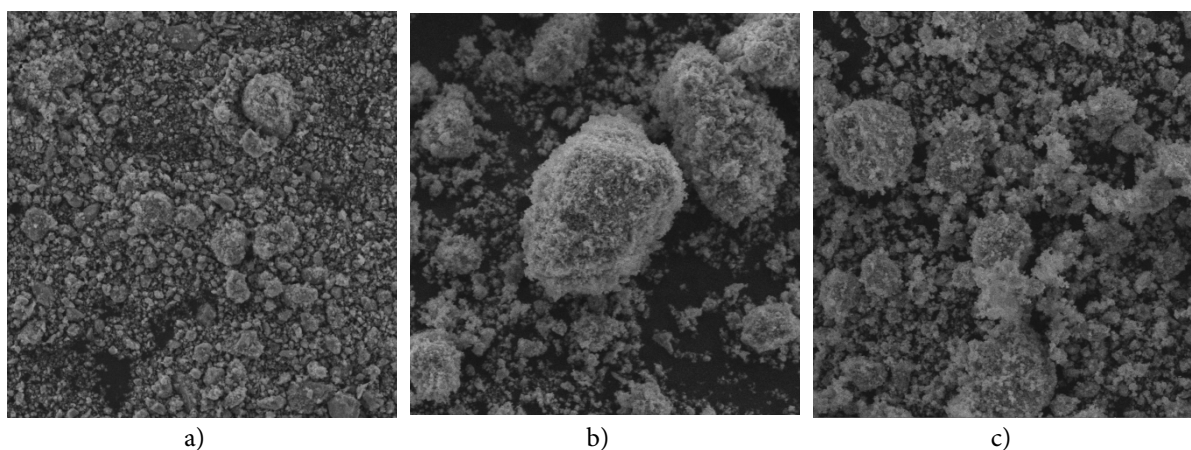


Fig. 3. Micrographs of the synthesized samples. Samples: a) – I; b) – VII; c) – VIII



Conclusions

As a result, the effect of the ratio of the initial components in the mechanochemical synthesis of carbon monoxide conversion catalysts on their textural characteristics were studied. The mechanochemical synthesis forms a solid solution from the initial copper, zinc, and aluminum oxides, which was confirmed by X-ray diffractometry.

A decrease in the copper content leads, in some samples, to an increase in the CSR size. Upon calcination of the samples, an increase in crystallite size is observed. Calcination of the samples after mechanochemical synthesis does not change the phase and elemental composition of the catalysts.

The energy-dispersive analysis performed showed that optimal conditions for the synthesis of the catalysts were selected during mechanochemical activation. It resulted in the absence of iron in the elemental composition of all obtained samples, which could have been introduced from the grinding media.

According to the total data obtained, the obtained samples of copper-zinc-aluminum composites can be used as catalysts for carbon monoxide conversion or methanol synthesis.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to the Shared Research Facility of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology for conducting the studies.

Funding

The study was conducted within the framework of a government research assignment. Subject № FZZW-2024-0004.

Conflict of interest

The authors declare that there are no conflicts of interest to report in this paper.

References

1. **Mateos-Pedrero S., Silva U., Paheko Tanaka D. A., Liguori S.** CuO/ZnO catalysts for methanol steam conversion. The role of the degree of polarity and surface area of the substrate. *International Scientific Journal Alternative Energy and Ecology*. 2019. 19-21. 45-60. DOI: 10.15518/isjaee.2019.19-21.045-060
2. **Barker S.** Patent RU № 2758773, 2021.
3. **Kipnis M. A., Belostotsky I. A., Volnina E. A., Lin G. I.** Synthesis of oxygenates from synthesis gas on a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst: the role of the dehydrating component. *Catalysis in industry*. 2018, 5, 12-18. DOI: 10.18412/1816-0387-2018-5-12-18 (in Russian)
4. **Musich, P. G., Kurina L. N., Vosmerikov A.V.** Catalysts for direct production of dimethyl ether from synthesis gas. *Catalysis in the chemical and petrochemical industries*. 2014, 6, 33-37. (in Russian)
5. **Shchankina V.G., Sharkina V.I., Boevskaya E.A., Melnikova T.I., Seregina L.K., Menshikov V.V.** Investigation of the phase composition of a Cu-containing catalyst in the purification of a methanol-containing aqueous fraction and CO conversion. *Bulletin of the Moscow Art Institute. MV Lomonosov*. 2013, 8(2), 79-85. (in Russian)
6. **Yashnik S. A., Salnikov A.V., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R., Yaming Jin, Koseoglu O. R.** Study of the effect of cationic and anionic modification on the activity of CuZnAlO catalyst in the oxidative desulfurization of dibenzothiophene in model diesel fuel. *Chemistry in the interests of sustainable development*. 2015, 23(4), 459-467. DOI: 10.15372/KhUR20150416 (in Russian)



7. **Salnikov A.V., Yashnik S. A., Ismagilov Z. R.** in Modern Problems of Telecommunications, Novosibirsk, Novosibirsk : Siberian State University of Telecommunications and Informatics, 2023, 79-83. DOI: 10.55648/978-5-91434-084-8-2023-59-66 (in Russian)
8. **Yashnik S. A., Kerzhentsev M. A., Salnikov A.V., Ismagilov Z. R., Bourane A., Koseoglu O. R.** Study of Cu-Zn-Al-O catalysts for oxidative desulfurization of dibenzothiophene, a typical sulfur-containing compound of diesel fractions. Kinetics and catalysis. 2015, 56(4), 470-480. DOI: 10.7868/S0453881115040206 (in Russian)
9. **Jasur S., Normurot F.** Catalyst selection and technology for obtaining dimethyl ether. Universum: chemistry and biology. 2023, 6, 57-61. DOI: 10.32743/UniChem.2023.108.6.15577
10. **Ovchinnikov N.A., Smirnova A.A., Rumyantsev R.N., Papulova E.L., Morokhova E.S.** The effect of precipitation parameters on the properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Modern high-tech technologies. Regional application. 2024, 2(78), 129-135. DOI: 10.6060/snt.20247802.00019 (in Russian).
11. **Smirnov N.N., Novikov E.N., Ilyin A.P.** Formation of the active component of aluminum-copper zinc compositions. Issues of kinetics and catalysis. 1987, 17–21 (in Russian).
12. **Smirnov N.N., Ilyin A.P., Shirokov Yu.G.** Preparation of double salts of copper and zinc from ammonium carbonate solutions. Izv. Universities. Chemistry and chemical technology. 1990, 33(9), 61–64. (in Russian)
13. **Andryushkova O.V., Poluboyarov V.A., Pauli I.A., Korotaeva Z.A.** Mechanochemistry of creating materials with specified properties. Novosibirsk: NSTU Publishing House, 2007, 352 p. (in Russian)
14. **Tsybalist I.N., Rumyantsev R.N., Podolskaya D.S.** in Problems of science. Chemistry, chemical technology and ecology. Novomoskovsk, 2022, 388-393. (in Russian)
15. **Boldyrev V.V.** Fundamental principles of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies, edited by E.G. Avvakumov, Novosibirsk : Publishing House SB RAS, 2009, 343 p. (in Russian)
16. **Gordina N.E.** Mechanochemical activation as a way to intensify the synthesis of low-modulus zeolites. News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology. 2018, 61(7), 4-22. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5687 (in Russian)
17. **Dzisko V.A.** Specific activity of metal catalysts. The successes of chemistry. 1974, 43(6), 977–1005. (in Russian)

Received 10.04.2026

Approved after reviewing 04.06.2026

Accepted 25.06.2026



Scientific article

UDC 54-386:546.654:615.213

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-3-198-207

ASSESSMENT OF THE COMPLEX FORMATION PROCESS IN THE “LANTHANUM(III) CHLORIDE – ASCORBIC ACID” SYSTEM

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, eagle0802@mail.ru.

Keywords: lanthanum, ascorbic acid, complexation, spectrophotometry, IR spectroscopy, virtual screening, PASS Online, ProTox, biological activity, toxicological profile.

Abstract. The synthesis of a coordination compound of lanthanum(III) with L-ascorbic acid was performed under mild conditions (ice bath, pH 7). The composition and structure of the complex were confirmed by elemental analysis, IR and UV-Vis spectroscopy; the metal-to-ligand ratio was found to be 1:1. The instability constant of the compound was determined by spectrophotometry. Virtual screening using the PASS Online and ProTox resources was performed to forecast the biological activity and toxicological effects of free ascorbic acid and its lanthanum(III) complex. The complexation transforms the pharmacological profile. As a result, an antioxidant activity decreases and inhibition of NADPH oxidase, ubiquinol-cytochrome C reductase and osmotic diuretic action occur. The toxicological profile of the complex is characterized by metabolic acidosis, hyperglycemia, and nephrotoxicity in the absence of cardiotoxicity, mutagenicity, and carcinogenicity. However, the forecast in terms of hepatotoxicity requires experimental verification. Therefore, further study of rare-earth ascorbates as compounds with potential biological activity is promising one.

For citation:

Shubina A.A., Orlova T.N. Assessment of the complex formation process in the “Lanthanum(III) chloride – ascorbic acid” system // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 3. P. 198-207. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7500/view>

Introduction

In recent years, there has been a trend toward the study of interactions between rare-earth elements and biologically active ligands. Complexation in these systems is possible due to the high coordination ability of Ln^{3+} ions, their tendency to form oxygen-containing complexes, and the further prospects for the application of such compounds in many fields of science and medicine, such as analytical chemistry, treatment of infectious and oncological diseases, etc.

One of the most informative reviews on the coordination chemistry of ascorbic acid (Asc, vitamin C, see Fig. 1) is the study [1]. It contains systematized data on the structure and properties of ascorbate complexes of transition and rare-earth metals.

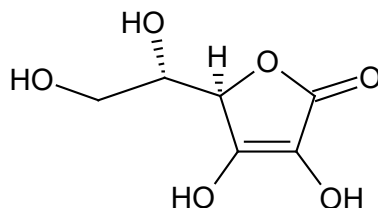


Fig. 1. Formula of ascorbic acid (vitamin C)

The ascorbic acid can act as both a monodentate and a bidentate *O*-donor ligand due to the presence of the enediol system. However, for lanthanides (Ce^{3+} – Lu^{3+}) the formation of hygroscopic and hydrated complexes with coordination numbers 2 and 3 is characteristic. There are also reports of a complex of composition $\text{La}(\text{HA})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (where HA^- is the hydroascorbate anion), confirmed by ^{13}C NMR and IR spectroscopy [2].

The mixed-ligand complexes are promising substances due to the numerous properties of second and subsequent ligand are added to the coordination system. For example, in [3–4], the stability of ternary systems ‘metal cation – amine – ascorbic acid’ at a molar ratio of 1:1:1 was studied – the metals were Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc., and the amines were ofloxacin, *o*-phenanthroline, etc. This approach significantly increases the stability constants of the obtained compounds and their ability to inhibit microbial growth.

In [5], the possible coordination centers of L-ascorbic acid for complexes in aqueous medium at pH 6–7 with Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Mn^{2+} were studied. Spectroscopic data indicate binding of the metal through the ascorbate anion at O_3 and $\text{O}^2\text{--H}$ (chelation); Cd^{2+} binds only through O_3 . In the solid state, the aforementioned cations bind through O_3 and O_2 of one anion, O_1 and O_3 of the second, and with two water molecules. Thus, the structural properties of metal–ascorbate complex systems depend on the aggregation state of the object under study.

By potentiometric and calorimetric titration methods, the stability constants of lanthanide complexes (LnAsc^{2+}) with ascorbic acid were determined in [6]. The results showed the predominant role of ascorbate as an inner-sphere monodentate ligand. Moreover, the thermodynamic parameters indicated an increase in the stability of the complexes with decreasing radii of Ln^{3+} . It occurs as a result of the lanthanide contraction [7].

Purpose of the research

The purpose of this study is the synthesis and determination of the spectral characteristics of the lanthanum(III) complex with ascorbic acid, the performance of virtual screening to analyse the spectrum of possible biological activity, and adverse effects of the compound under study.

Experimental part

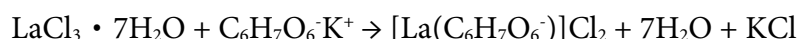
For the synthesis, the following reagents were used: L-ascorbic acid, analytical grade (JSC LenReaktiv, Russia); lanthanum(III) chloride heptahydrate, chemically pure (LenReaktiv AO, Russia); potassium hydroxide, chemically pure (LenReaktiv AO, Russia); isopropanol, chemically pure (ECOS-1 JSC, Russia).



The absorption spectra of the synthesized products were recorded on a PE-5400 UV spectrophotometer (ECROSKHIM company, Russia). Distilled water was used as a solvent; the analysis of absorption spectra in the visible region was conducted using glass cuvettes. Functional group analysis was performed by ATR-FTIR spectroscopy on a Spectrum 65 Fourier-transform IR spectrometer Perkin Elmer. Elemental analysis was performed using a FLASH EA 1112 C,H,N analyzer; the lanthanum and chlorine contents were determined by complexometric titration (indicator – xylenol orange) [8], and argentometric titration [9] according to standard procedures.

To decelerate the oxidation of ascorbic acid, a low-temperature synthesis approach (5 °C) was proposed.

Procedure for the synthesis of the ascorbic acid complex with lanthanum(III) chloride. Two solutions were prepared in beakers – $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.85 g, 5 mmol in 5 mL of water) and L-ascorbic acid (0.88 g, 5 mmol in 5 mL of water). Before mixing, both solutions were cooled in an ice bath to 5 °C. The L-ascorbic acid solution was adjusted to pH 7 with 0.1 M KOH solution, then stirred on a magnetic stirrer for 30 min at the same temperature. 10 mL of cold ethanol was added for better precipitation of the by-product (KCl). Then the solution was filtered, covered with a watch glass, and warmed slowly to room temperature. The target product was isolated from the solution on a rotary evaporator at 40 °C under vacuum, concentrating the solution and pouring it into a Petri dish for drying in a desiccator over anhydrous CaCl_2 . The obtained compound is a white powder; upon dissolution of lanthanum(III) ascorbate in water, a pale pink coloration of the solution is observed. Yield is 83.32% (substance mass is 1.60 g). Calculated, %: C 18.72; H 1.83; O 24.94; Cl 18.42; La 36.09. Found, %: C 18.91; H 1.96; O 24.90; Cl 18.21; La 36.02. Molar weight: 384.93 g/mol. IR-spectrum, ν , cm^{-1} : 3321 (ν O–H), 1629 (ν C=O coord.), 1589 (ν C=C), 1516 (δ OH), 1425 (ν C–O–La), 1100 (ν C–O), 791 (ν La–O). $\lambda_{\text{max}}=515$ nm. Synthesis scheme:



The obtained compound is readily soluble in water, alcohols, DMSO, and DMF; it poorly soluble in diethyl ether, cyclohexane, and other nonpolar solvents [10].

To determine the instability constant, a 100 mg sample of the complex was dissolved in 5 mL of distilled water; the solution was stirred for 3 hours to found a concentration value close to equilibrium. The supersaturated solution was filtered, yielding a saturated solution of the complex compound at room temperature (under the experimental conditions, 18.6 °C – reading of the laboratory thermometer).

Main body

The complex has absorption in the visible region (515 nm; green-blue region of the spectrum); the solution has a pale pink coloration (see Fig. 2).

The electronic spectrum of the lanthanum(III) complex with the ascorbate anion

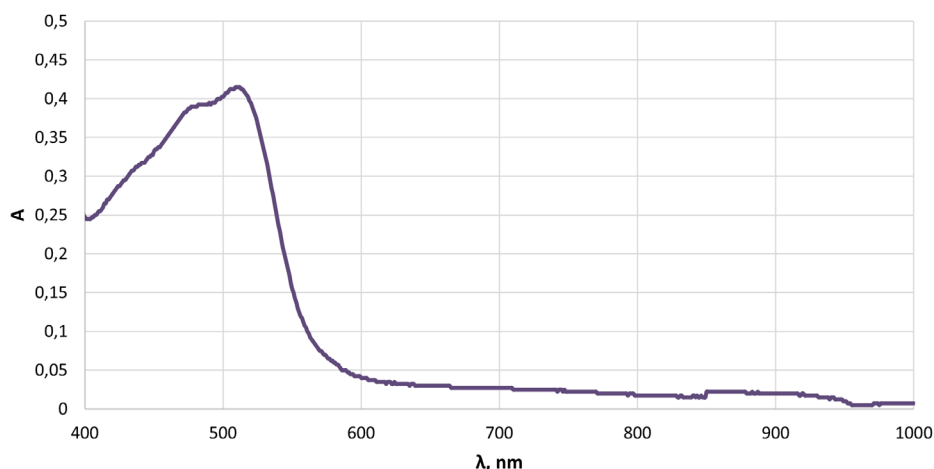


Fig. 2. Electronic spectrum (reference solution is distilled water) of the lanthanum(III) ascorbate complex ($\epsilon = 401.11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; $C = 1\cdot 10^{-3} \text{ M}$).

The occurrence of an absorption band at 515 nm and the pink coloration are attributed to the properties of the ligand, since lanthanum formally is the d-element and does not exhibit *f-f* transitions [11]. Therefore, we assume that electron transfer occurs from the highest occupied molecular orbital of the ascorbate anion to the lowest unoccupied molecular orbital of La^{3+} . Thus, the transition energy corresponds to the visible region of the spectrum due to a decrease in the energy gap.

The partial oxidation and deprotonation of the ascorbate anion in aqueous solution are possible. Therefore, we assume the possibility of the existence of a supramolecular ensemble with suitable geometric and donor–acceptor complementarity between the dehydroascorbate anion and lanthanum(III) ascorbate with the following structure (see Fig. 3). It links by hydrogen bonds between hydroxyl and carbonyl groups, and stabilizes by a stacking-like effect between two planar lactone rings.

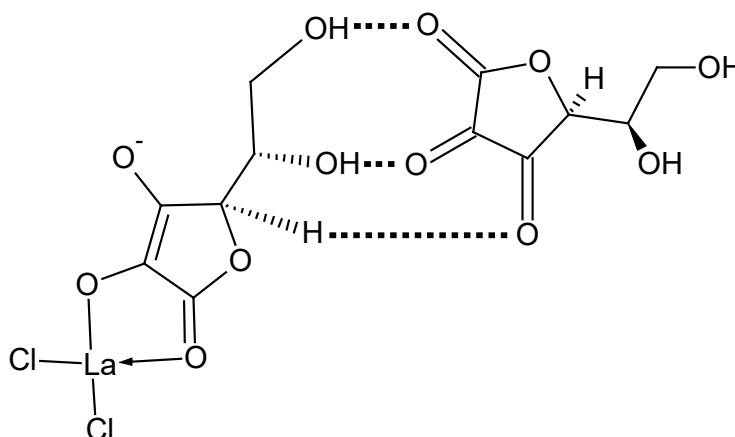
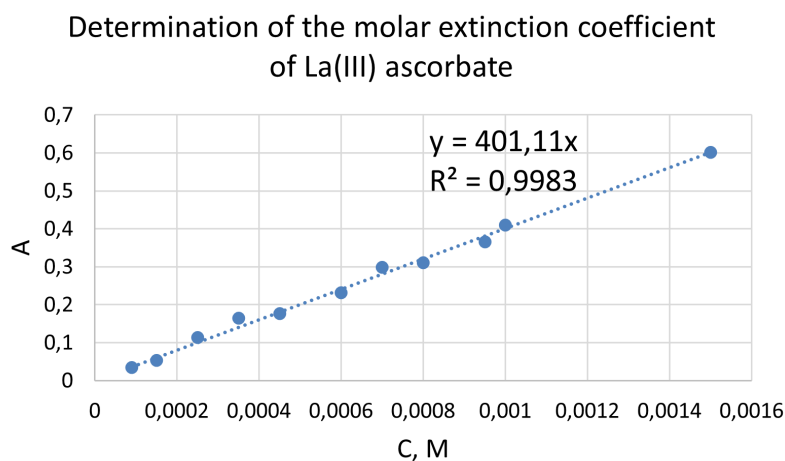


Fig. 3. Supramolecular ensemble with dehydroascorbate anion and lanthanum(III) ascorbate (proposed structure)

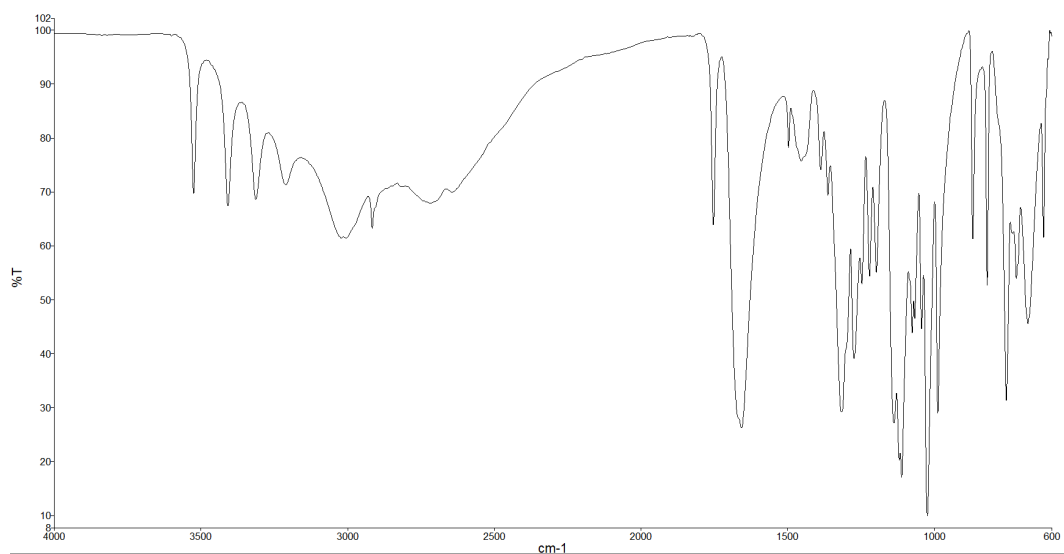
The obtained complex has a high molar extinction coefficient: $\epsilon = 401.11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, confirmed by absorption measurements at different concentration values (see Fig. 4, Table 1).

**Table 1.** Determination of the molar extinction coefficient (ϵ) of the La(III) complex with ascorbic acid.

C, mol/L	A
$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.034
$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.053
$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.113
$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.165
$4.5 \cdot 10^{-4}$	0.176
$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.232
$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.299
$8.0 \cdot 10^{-4}$	0.310
$9.5 \cdot 10^{-4}$	0.365
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.410
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.601

**Fig. 4.** Determination of the molar extinction coefficient (ϵ) of the La(III) complex with ascorbate anion using the linear regression equation.

The complexation of ascorbic acid residue with lanthanum(III) has also been proven by IR spectroscopy. Figs. 5 and 6 present the vibrational spectra of the ligand and the coordination compound.

**Fig. 5.** IR spectrum of the ligand (ascorbic acid).

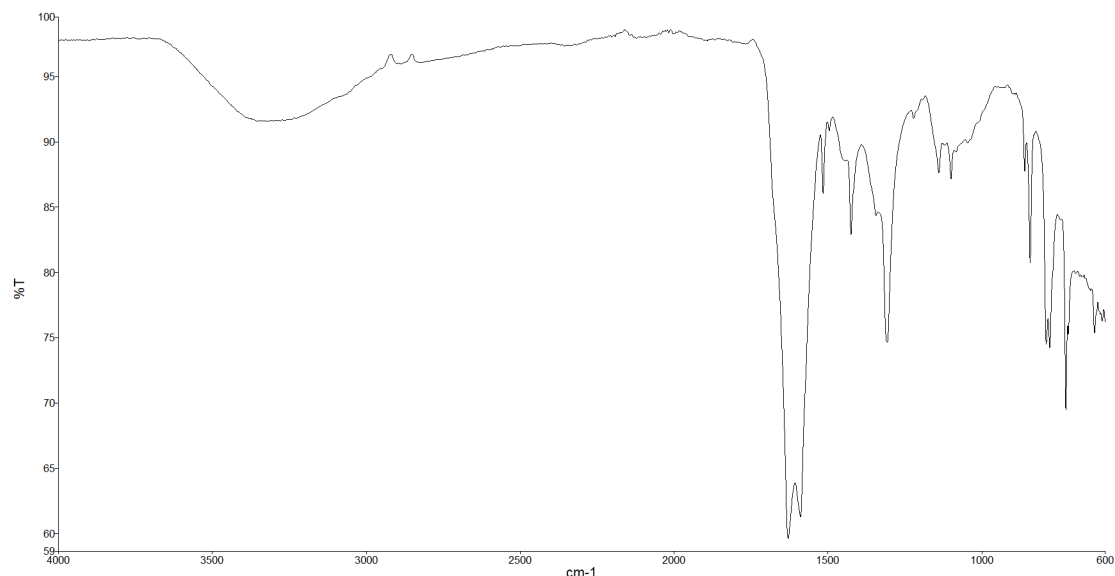


Fig. 6. IR spectrum of the La(III) ascorbate complex.

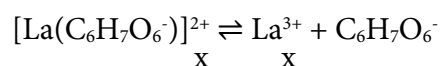
In the IR spectrum of the complex compound, structural changes are observed compared to the ligand. Thus, the complete disappearance of the band at 1753 cm^{-1} , corresponding to the $\text{C}=\text{O}$ group of the lactone ring with delocalization of electron density is observed. It is often observed upon complexation. A shift of the $\text{C}=\text{C}$ double bond bands in the complex spectrum is also observed in the wavenumber range of $1630\text{--}1590\text{ cm}^{-1}$. A single resonance system is formed, where the keto groups are presumably weakened under the influence of the bulky La^{3+} cation. The loss of four sharp peaks of the pure ligand in the region of $3524\text{--}3209\text{ cm}^{-1}$, corresponding to hydroxy groups [12], whereas in the complex spectrum only one broad band remains at 3321 cm^{-1} is very interesting phenomenon. Some of the hydroxy groups were deprotonated upon binding to lanthanum. However, intermolecular hydrogen bonds involving the complex with dehydroascorbate, mentioned earlier, could be a reason. The appearance of new bands ($843, 791\text{ cm}^{-1}$) is characteristic of metal–oxygen vibrations of $\text{La}^{3+}\text{--O}$. Table 2 provides a detailed comparative interpretation of the peaks.

Table 2. Comparative interpretation of the IR spectral peaks of ascorbic acid and its La(III) complex

ν, cm^{-1} (%T), ligand	ν, cm^{-1} (%T), complex	Interpretation
3524.91 (69.79)	-	$\nu(\text{O-H})$, alcoholic (at C6; $\text{O6-H}\cdots\text{O}$)
3408.16 (67.43)	-	$\nu(\text{O-H})$, hydrogen-bonded (at C5; $\text{O5-H}\cdots\text{O}$)
3313.21 (68.68)	3321.62 (91.58)	$\nu(\text{O-H})$, enolic, $\text{O6-H}\cdots\text{O}$
3209.77 (71.35)	-	$\nu(\text{O-H})$, $\text{O5-H}\cdots\text{O}$
3022.48 (61.50)	-	$\nu(\text{C-H})$
2916.16 (63.30)	-	$\nu(\text{CH}_2)$, aliphatic fragments
2718.22 (67.97)	-	$\nu(\text{O-H})$, dimeric
1753.59 (63.91)	1629.75 (59.64)	$\nu(\text{C=O})$
1657.75 (26.25)	1589.53 (61.31)	$\nu(\text{C=O})$, enolic
1317.78 (29.20)	1307.73 (74.67)	$\nu(\text{C-O-C})$, lactonic
1138.45 (27.19)	1140.25 (87.64)	$\nu(\text{C-O})$, primary alcohol
1120.03 (20.30)	1100.59 (87.17)	$\nu(\text{C-O})$, enolic
-	825.09 (81.42); 795.40 (83.86)	$\text{La}^{3+}\text{-O}$



The instability constant of the La(III) complex with ascorbic acid was determined by the spectrophotometric method using saturation curves. The metal-to-ligand ratio of 1:1 was found by the elemental analysis. The molecular formula of the compound under study is also known. The inner sphere of the complex, being a sparingly soluble electrolyte, dissociates according to the equation:



The equation for the solubility product (SP) has the form x^2 . From the calibration graph in Fig. 4, the concentration of the saturated solution was determined to be $1.44 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

$$K_{\text{ins}} = \text{SP} = x^2 = (1.46 \cdot 10^{-3})^2 = 2.12 \cdot 10^{-6}$$

The effect of complexation of ascorbic acid with lanthanum on biological activity was examined. *In-silico* analysis was performed using the online platforms ProTox (<http://tox.charite.de/>) and PASS Online (<https://way2drug.com/PassOnline/predict.php>).

According Tables 3–6, coordination of ascorbic acid with the lanthanum(III) ion results in significant transformation of the pharmacological profile. Thus, free ascorbic acid is a classical antioxidant ($P_a = 0.928$), vasoprotector ($P_a = 0.948$), scavenger of reactive oxygen species ($P_a = 0.889$), and anti-inflammatory agent ($P_a = 0.779$). Its mechanism of action is associated with the inhibition of key oxidoreductases, such as ubiquinol-cytochrome c reductase ($P_a = 0.881$) and glutathione hydrogenase ($P_a = 0.830$). It also stimulates transcription factors, including NF- κ B ($P_a = 0.772$). There are also side effects such as diarrhoea ($P_a = 0.895$), tachycardia ($P_a = 0.842$), etc.

Table 3. Clinical and Pharmacological Activity of Ascorbic Acid (PASS Online)

Probability of presence of biological activity P_a	Probability of absence of biological activity P_i	Interpretation
0.948	0.002	Vasoprotector
0.928	0.003	Antioxidant
0.896	0.001	Procollagen-Lysine 5-Dioxygenase Inhibitor
0.889	0.001	Oxygen Scavenger
0.881	0.009	Ubiquinol–Cytochrome c Reductase Inhibitor
0.830	0.001	Glutathione Dehydrogenase Inhibitor
0.779	0.008	Anti-inflammatory Agent
0.772	0.003	NF- κ B Transcription Factor Activator

Table 4. Predicted Adverse Effects of Ascorbic Acid (PASS Online)

Probability of presence of biological activity P_a	Probability of absence of biological activity P_i	Interpretation
0.895	0.011	Diarrhoea
0.842	0.011	Tachycardia
0.816	0.021	Sleep Disorders
0.803	0.018	Aphthous ulcer
0.800	0.023	Dermatitis
0.780	0.016	Nephrotoxicity



A different profile is observed in the case of lanthanum(III) ascorbate – Tables 5, 6. The antioxidant activity maximally decreases. However, the inhibition of ubiquinol-cytochrome c reductase increases sharply ($P_a = 0.956$), and shows potent inhibition of NADPH oxidase ($P_a = 0.966$) absent in the ligand. Vasoprotective activity is retained but decreases to $P_a = 0.835$. New types of activity occur: inhibitors of dextranase ($P_a = 0.943$), levanase ($P_a = 0.930$), manganese peroxidase ($P_a = 0.919$), and clavaminic acid synthase ($P_a = 0.909$). The complex acquires osmotic diuretic action ($P_a = 0.819$) and potential efficacy in the treatment of atherosclerosis ($P_a = 0.728$). The side effects are as follows: the metabolic acidosis ($P_a = 0.907$), hyperglycemia ($P_a = 0.804$), hematotoxicity ($P_a = 0.748$); the nephrotoxicity is retained ($P_a = 0.757$), and gastrointestinal toxicity is reduced ($P_a = 0.748$) in comparison with the original ligand.

Table 5. Clinical and Pharmacological Activity of Lanthanum Ascorbate (PASS Online)

Probability of presence of biological activity P_a	Probability of absence of biological activity P_i	Interpretation
0.966	0.001	NADPH Peroxidase Inhibitor
0.956	0.002	Ubiquinol–Cytochrome c Reductase Inhibitor
0.943	0.002	Dextranase Inhibitor
0.930	0.002	Levanase Inhibitor
0.909	0.001	Clavaminic Acid Synthase Inhibitor
0.835	0.004	Vasoprotector
0.819	0.001	Osmotic Diuretic

Table 6. Adverse Drug Reactions of Lanthanum Ascorbate (PASS Online)

Probability of presence of biological activity P_a	Probability of absence of biological activity P_i	Interpretation
0.907	0.006	Metabolic Acidosis
0.804	0.008	Hyperglycaemia
0.773	0.024	Hepatotoxicity
0.757	0.019	Nephrotoxicity
0.763	0.028	Dermatitis
0.748	0.035	Haematotoxicity
0.732	0.034	Aphthous ulcer

A more comprehensive analysis of the potential toxicological effects of the lanthanum(III)–ascorbate complex was conducted using the ProTox web server. The resulting report provides an evaluation of organ-specific toxicity, nuclear receptor binding, stress-response pathway modulation, molecular initiating events, and metabolic fate. Table 7 shows the data for the active cluster narrow for the lanthanum complex and contains 3 components.

They include binding to transthyretin (mie_ttr, Active, $P = 0.65$), blood-brain barrier permeability (bbb, Active, $P = 0.89$), and nephrotoxicity (nephro, Active, $P = 0.74$). Binding to transthyretin indicates a potential disruption of thyroid hormone transport. It requires monitoring of thyroid status in preclinical studies. High blood-brain barrier permeability provides the possibility of the complex affecting the central nervous system. However, in the absence of neurotoxicity ($P = 0.92$ Inactive) the risk is minimal one. Nephrotoxicity is the main limitation. In terms of the complete absence of metabolism via CYP450 isoenzymes.



The complex is excreted by the kidneys unchanged imposing an additional burden on renal tissue.

Table 7. Prediction of toxicological effects of lanthanum ascorbate (ProTox)

Category	Target/Endpoint	Symbol	Result
Organ Toxicity	Hepatotoxicity	hepatotoxicity	Inactive with probability 0.80
	Neurotoxicity	neurotoxicity	Inactive with probability 0.92
	Nephrotoxicity	nephrotoxicity	Active with probability 0.74
	Respiratory System	respiratory toxicity	Inactive with probability 0.62
	Cardiotoxicity	cardiotoxicity	Inactive with probability 0.62
Other forms of toxicity	Carcinogenicity	carcinogenicity	Inactive with probability 0.76
	Immunotoxicity	immunotoxicity	Inactive with probability 0.97
	Genotoxicity	mutagenicity	Inactive with probability 0.52
	Cytotoxicity	cytotoxicity	Inactive with probability 0.65
	Blood-Brain Barrier Penetration	bbb	Active with probability 0.89
	Ecotoxicity	ecotoxicity	Inactive with probability 0.68
Primary mechanisms of action	Clinical toxicity (General)	clinical toxicity	Inactive with probability 0.50
	Transthyretin	mie_ttr	Active with probability 0.65
	Nuclear receptors (CAR, PXR)	mie_car, mie_pxr	Inactive with probability 0.55
	Other Receptors / Enzymes (Acetylcholinesterase, Sodium Channels, etc.)	mie_ache, mie_nis, mie_kar, mie_thr_alpha and others	Inactive with probability 0.50-0.99

The remaining toxicological parameters in the ProTox model form an extensive inactive cluster. It indicates a safety profile of the complex for most parameters. In particular, cardiotoxicity ($P = 0.62$ Inactive), respiratory toxicity ($P = 0.62$ Inactive), carcinogenicity ($P = 0.76$ Inactive), mutagenicity ($P = 0.52$ Inactive), immunotoxicity ($P = 0.97$ Inactive), and cytotoxicity ($P = 0.65$ Inactive) are absent. Hepatotoxicity, according to the ProTox model, is evaluated as an inactive cluster with a probability of 0.80. However, it is in disagreement with the results of virtual screening in the PASS Online program ($P_a = 0.773$, see Table 6). It indicates the ambiguity of forecasting and the need for experimental *in vitro* and *in vivo* studies for a final conclusion regarding the effect of the complex on the liver.

Thus, the toxicological profile of the complex is characterized by isolated identified risks (nephrotoxicity, binding to transthyretin) against an overall favorable background. Moreover, the forecast in terms of hepatotoxicity requires additional experimental confirmation.

Conclusions

A method has been developed for the synthesis of a water-soluble complex of lanthanum(III) with ascorbic acid (yield 83%); the identity of the compound was confirmed by IR and UV-Vis spectroscopy. Spectral characteristics: $\lambda_{\max} = 515$ nm, 3321 (ν O-H), 1629 (ν C=O coord.), 1589 (ν C=C), 1516 (δ OH), 1425 (ν C-O-La), 1100 (ν C-O),



791 (v La–O). The results of virtual screening showed that coordination with La(III) significantly alters the pharmacological profile of ascorbic acid: antioxidant activity gives way to pronounced inhibition of NADPH oxidase and ubiquinol-cytochrome C reductase. The complex exhibits vasoprotective, osmotic diuretic properties, and potential activity against atherosclerosis. The ability of the complex to penetrate the blood-brain barrier and bind to transthyretin is forecasted. However, it requires monitoring of thyroid status in further studies. The forecasted toxicological profile of the complex is characterized by a favorable background for most parameters, Indeed, the identified risks of nephrotoxicity and the ambiguity of the hepatotoxicity forecast require mandatory experimental verification at the preclinical trial stage. The obtained data provide a basis for the targeted search for biologically active compounds based on rare-earth ascorbates with desired properties.

Conflict of interest

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

References

1. **Zümreoglu-Karan, B.** The coordination chemistry of Vitamin C: An overview. *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250(17-18), 2295-2307. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.03.002
2. **Tajmir-Riahi, H. A.** Coordination chemistry of vitamin C. Part III. Interaction of L-ascorbic acid with Al (III), La (III), and Pb (II) ions. Evidence for metal chelate formation in the solid and aqueous solution. *Journ. Inorg. Biochem.*, 1991, 44(1), 39-45. DOI: 10.1016/0162-0134(91)80059-Q
3. **Wadday, F. Y., Hussein A.A.** Synthesis, Identification, Thermodynamic and Biological Studies of New Ligand Derivative from L-ascorbic acid and its Complexes with some Metal ions. *Res. J. Pharm.* 2022, 15(8), 3452-3458. DOI: 10.52711/0974-360X.2022.00578
4. **Onyenze U., Otuokere I. E., Enogbe J. E.** Synthesis, characterization and Antibacteria screening of Fe (II) mixed ligand complex of Ofloxacin with Ascorbic Acid. *Eu. J. Res. Rev.*, 2024, 1(2), 112-118. DOI: 10.5455/EJSRR.20240607014716
5. **Tajmir-Riahi, H. A.** Coordination chemistry of vitamin C. Part II. Interaction of L-ascorbic acid with Zn(II), Cd(II), Hg(II), and Mn(II) ions in the solid state and in aqueous solution. *Journ. Inorg. Biochem.*, 1991, 42(1), 47-55. DOI: 10.1016/0162-0134(91)80031-C
6. **Hasegawa Y., Sugawara T., Choppin G. R.** Thermodynamic parameters of complexation of lanthanoid (III) with ascorbic acid. *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 143(2), 277-280. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83701-9
7. **Bart, S. C.** What is the “lanthanide contraction”? *Inorg. Chem.*, 2023, 62(9), 3713-3714. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00440
8. **Tonosaki K., Otomo M.** Spectrophotometric determination of cerium (III) and some rare earths with xylenol orange. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1962, 35(10), 1683-1686. DOI: 10.1246/bcsj.35.1683
9. **Hammid, A. N. A., Tarmizi, A. H. A., Ramli, M. R., Kuntom, A., Chin, L. H.** Method for the determination of total chloride content in edible oils. *J. Oil Palm Res.*, 2022, 34(4), 710-720. DOI: 10.21894/jopr.2022.0016
10. **OFS.1.2.1.0005.15 Solubility.** The State Pharmacopoeia of the Russian Federation. [Electronic resource]. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/> (accessed: 02.06.2026) (in Russian).
11. **Bolvin, H., Luu, M., Bünzli, J. C., Piguet, C.** Hypersensitive f–f Transition Intensities of Lanthanide Trihalide Complexes. *Inorg. Chem.*, 2026, 65(5), 2969-2979. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c05213
12. **Devis M., Ostin Dzh., Patridzh D.** Vitamin C. *Khimiya i biokhimiya*. M.: Mir. 1999. 176 p. (in Russian).

Received 02.06.2026

Approved after reviewing 29.06.2026

Accepted 14.07.2026



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 7, ВЫПУСК 3, 2026