

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

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2026 19 (3)

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

2026 19(3)

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

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

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

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

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

№ 3 от 16.10.2026. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издателя:

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

Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ

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

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

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

Подписано в печать 09.10.2026. Формат 60х90/8. Усл. печ. л. 17,9.

Уч.-изд. л. 17,4. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 25991.

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

CHIEF EDITOR

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

DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF

- Oxana P. Taran, Doctor of Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS. Head of Department of Siberian Federal University

EDITORIAL BOARD

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

CONTENTS

Inorganic Chemistry

- Maftuna M. Muhidinova, Firuz A. Rahimzoda, Ziyodullo R. Obidov**
Oxidation of Zn₁₅Al Alloy Doped with Manganese 458
- Roman V. Borisov, Oleg V. Belousov,**
Anatoly M. Zhizhaev, Aleksei A. Akimenko, Alina A. Shumkova
Behavior of Metallic Titanium and Platinum in Hydrochloric Acid Solutions
under Autoclave Conditions 467

Organic Chemistry

- Maria V. Balakhnina, Yuriy A. Balakhnin,**
Daria A. Kulagina, Sergey V. Sysolyatin
Synthesis of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane 478
- Ilias Baba arbi, Oumlkheir Rahim,**
Yasmina Khane, Fares Fenniche, Adamou Youcef,
Abdelhakim Lakhdari, Abdelhalim Zoukel, Salim Albukhaty
Understanding the Effect of Extraction Solvents in the Bioactive Components
and Biological Characteristics of Cotton *Gossypium arboreum* L. Leaf and Seed Extract 486
- Reem Suhail Najm, Abdul Wahed Abdul Sattar Talluh,**
Mohammed Jwher Saleh, Jamil Nadhem Saleh
Synthesis of Silver Nanoparticles Using Pomegranate Peel Ethanol Extract:
Characterization and Antibacterial Activity..... 504
- Ludmila S. Kocheva, Anatoly P. Karmanov, Natalia G. Rachkova,**
Alesya V. Vurasco, Vladimir A. Belyy, Olga Yu. Derkacheva
Adsorbent for the Extraction of Uranium-238 from Aqueous Media Based on Lignin
from Industrial Hemp..... 515
- Svetlana V. Strokova, Elena Yu. Shumilova,**
Maksim A. Lenskiy, Sergey V. Sysolyatin
The Sodium Alcoholate/Alcohol/DMSO System in the Reaction of Cyanoacetic Ether
with Alkyl Azides 528
- Yaroslav I. Ageev, Tatiana G. Ovchinnikova,**
Evgeniya R. Bodrikova, Oxana P. Taran and Boris N. Kuznetsov
Production, Purification and Application of Extraction Rosin (A Review)..... 536

Physical Chemistry

- Natalia G. Vnukova, Victoria G. Isakova, Grigory N. Churilov,**
Yevgeny V. Tomashevich, Victoria I. Elesina, Gariy A. Glushenko
Water-soluble Fullerenes Synthesized by Various Methods..... 558
- Chingiz K. Rasulov, Ilqar H. Ayyubov,**
Gunay Z. Heydarli, Parvana V. Suleymanova,
Chimnaz K. Salmanova, Gulshen D. Gasanova, Ulviyya M. Gurbanova
Study of the Antioxidant Properties of 2-Hydroxy-5-Methylcycloalkylacetophenones..... 570

Ulviyya R. Gurbanova, Chingiz K. Rasulov, Ilqar H. Ayyubov, Gunay Z. Heydarli, Chimnaz K. Salmanova, Gulshen D. Gasanova, Gulsum F. Hajiyeva, Konul Sh. Aliyeva Pashayeva Interaction of Phenol With Cyclodimers of Isoprene in the Presence of the KN-30 Zeolite-Containing Catalyst	579
Evgeniy N. Egorov, Nikolay I. Kol'tsov Study of the Properties of Vulcanized Rubber Based on a Combination of Ethylene Propylene Diene Monomer and Butadiene-Nitrile Rubbers Containing Natural Dispersed Fillers	594
Evgeniya V. Veprikova, Mikhail Yu. Belash, Yaroslav I. Ageev, Anatoly M. Zhizhaev, Boris N. Kuznetsov Properties of Hydrochars Obtained by Hydrothermal Carbonation of Aspen and Pine Bark.....	603
Parviz A. Mukhtorov, Muhammadsalim B. Usmonov, Umarali Safarali, Kholmahmad I. Kholov Physicochemical Study of Coagulation and Selective Crystallization Processes in the Multicomponent Aqueous Salt System K, Ca, Al//SO ₄ -H ₂ O for Water Purification	616
Angelika D. Skorobogatova, Dmitrii V. Guzey, Olesia P. Stebeleva, Andrey V. Minakov Colloidal Stability of Low-Concentration Nanoemulsions Based on Technical Rapeseed Oil	628

Analytical Chemistry

Ivan I. Kuzmin, Alexander N. Ivanov, Nataliya B. Shestopalova, Igor I. Miroshnichenko Determination of Benzodiazepines in Blood by Tandem Mass Spectrometry.....	640
Manoj Jadhav, Shantilal Rathod, Poonam Kaswan, Shaila Dhotre Development and Validation of a Rapid Stability-Indicating RP-UPLC Method for the Assay of Nicardipine Hydrochloride	651

Petrochemistry

Khoshim Kh. Urazov, Iuliia A. Sviridenko, Nikita N. Sviridenko Influence of Hydrothermal Conditions on Structural Transformations of Resins and Asphaltenes of Heavy oil of the Mayorovsky Field.....	668
--	------------

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

М. М. Мухидинова, Ф. А. Рахимзода, Э. Р. Обидов Окисление сплава $Zn_{15}Al$, легированного марганцем.....	458
Р. В. Борисов, О. В. Белоусов, А. М. Жижаев, А. А. Акименко, А. А. Шумкова Поведение металлических титана и платины в солянокислых растворах в автоклаве	467

Органическая химия

М. В. Балахнина, Ю. А. Балахнин, Д. А. Кулагина, С. В. Сысолятин Синтез 4,10-ди(2-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)ацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0 ^{3,11} .0 ^{5,9}]додекана.....	478
И. Баба арби, У. Рахим, Я. Хане, Ф. Феннише, А. Юсеф, А. Лахдари, А. Зукель, С. Альбухати Изучение влияния экстракционных растворителей на биоактивные компоненты и биологические характеристики экстракта листьев и семян хлопчатника <i>Gossypium arboreum</i> L.	486
Рим Сухайл Наджм, Абдул Вахид Абдул Саттар Таллух, Мохаммед Джухер Салех, Джамиль Надхем Салех Синтез наночастиц серебра с использованием спиртового экстракта кожуры граната: характеристика и антибактериальная активность.....	504
Л. С. Кочева, А. П. Карманов, Н. Г. Рачкова, А. В. Вураско, В. А. Белый, О. Ю. Деркачева Адсорбент для извлечения урана-238 из водных сред на основе лигнина из технической конопли.....	515
С. В. Строкова, Е. Ю. Шумилова, М. А. Ленский, С. В. Сысолятин Система алколят натрия/спирт/ДМСО в реакции цианоуксусного эфира с алкилазидами.....	528
Я. И. Агеев, Т. Г. Овчинникова, Е. Р. Бодрикова, О. П. Таран, Б. Н. Кузнецов Получение, очистка и использование экстракционной канифоли (обзор)	536

Физическая химия

Н. Г. Внукова, В. Г. Исакова, Г. Н. Чурилов, Е. В. Томашевич, В. И. Елесина, Г. А. Глушенко Водорастворимые фуллерены, синтезированные различными методами.....	558
Ч. К. Расулов, И. Г. Айюбов, Г. Э. Гейдарли, П. В. Сулейманова, Ч. К. Салманова, Г. Дж. Гасанова, У. М. Гурбанова Исследование антиоксидантных свойств 2-гидрокси-5-метилциклоалкилацетофенонов	570

У. Р. Гурбанова, Ч. К. Расулов, И. Г. Айюбов, Г. З. Гейдарли, Ч. К. Салманова, Г. Дж. Гасанова, Г. Ф. Гаджиева, К. Ш. Алиева Пашаева Взаимодействие фенола с циклодимерами изопрена в присутствии цеолитсодержащего катализатора КН-30	579
---	------------

Е. Н. Егоров, Н. И. Кольцов Исследование свойств резины на основе комбинации этиленпропилендиенового и бутадиен-нитрильного каучуков, содержащей природные дисперсные наполнители	594
--	------------

Е. В. Веприкова, М. Ю. Белаш, Я. И. Агеев, А. М. Жижаев, Б. Н. Кузнецов Свойства гидроуглей, полученных гидротермальной карбонизацией коры осины и сосны	603
--	------------

П. А. Мухторов, М. Б. Усмонов, У. Сафарали, Х. И. Холов Физико-химическое исследование процессов коагуляции и избирательной кристаллизации в многокомпонентной водно-солевой системе К, Са, Al//SO ₄ -H ₂ O для очистки воды	616
---	------------

А. Д. Скоробогатова, Д. В. Гузей, О. П. Стебелева, А. В. Минаков Коллоидная устойчивость низкоконцентрированных наноэмульсий на основе технического рапсового масла	628
--	------------

Аналитическая химия

И. И. Кузьмин, А. Н. Иванов, Н. Б. Шестопалова, И. И. Мирошниченко Определение бензодиазепинов в крови методом tandemной масс-спектрометрии	640
---	------------

Манодж Джадав, Шантилал Ратод, Пунам Касван, Шайла Дхотре Разработка и валидация быстрого метода определения стабильности RP-UPLC для никардипина гидрохлорида	651
---	------------

Нефтехимия

Х. Х. Уразов, Ю. А. Свириденко, Н. Н. Свириденко Влияние условий гидротермального воздействия на структурные превращения смол и асфальтенов тяжелой нефти Майоровского месторождения	668
---	------------



Inorganic Chemistry

Неорганическая химия

EDN: TJSHXV

УДК 669.76+542.943

Oxidation of Zn15Al Alloy Doped with Manganese

Maftuna M. Muhidinova,

Firuz A. Rahimzoda*, Ziyodullo R. Obidov

National Academy of Sciences of Tajikistan

Dushanbe, Republic of Tajikistan

Tajikistan University of Innovation and Digital Technologies

Kulyab, Republic of Tajikistan

Received 24.03.2026, received in revised form 10.04.2026, accepted 28.08.2026

Abstract. The article presents the results of a thermogravimetric study on the influence of manganese content (0.01–0.5 wt.%) on the kinetics and energetic parameters of the oxidation process of Zn15Al alloy in the solid state at temperatures of 523–623 K. It was found that the addition of manganese leads to an increase in the true oxidation rate and a decrease in the apparent activation energy of the process. Polynomial dependencies of mass gain on time were determined, and regression coefficients were calculated. The results indicate the catalytic role of manganese in the oxidation process and its effect on the formation mechanism of the oxide film.

Keywords: Zn15Al alloy, alloying, manganese, kinetic and energy parameters, oxidation of alloys.

Citation: Muhidinova M. M., Rahimzoda F. A., Obidov Z. R. Oxidation of Zn15Al alloy doped with manganese. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 458–466. EDN: TJSHXV



Окисление сплава Zn15Al, легированного марганцем

М. М. Мухидинова, Ф. А. Рахимзода, З. Р. Обидов

Национальная академия наук Таджикистана

Республика Таджикистан, Душанбе

Университет инновации и цифровых технологий Таджикистана

Республика Таджикистан, Куляб

Аннотация. В статье приведены результаты термогравиметрического исследования влияния содержания марганца (0,01–0,5 мас.%) на кинетику и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn15Al в твёрдом состоянии при температурах 523–623 К. Установлено, что введение марганца приводит к увеличению истинной скорости окисления и снижению кажущейся энергии активации процесса. Определены полиномиальные зависимости массоприращения от времени и рассчитаны коэффициенты регрессии. Полученные результаты свидетельствуют о каталитической роли марганца в процессе окисления и изменении характера образования оксидной плёнки.

Ключевые слова: сплав Zn15Al, легирование, марганец, кинетические и энергетические параметры, окисление сплавов.

Цитирование: Мухидинова М. М., Рахимзода Ф. А., Обидов З. Р. Окисление сплава Zn15Al, легированного марганцем. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 458–466. EDN: TJSHXV

Introduction

Zinc–aluminum alloys are well known for their high corrosion resistance and favorable mechanical properties, which make them highly promising materials for both structural and anticorrosion applications [1–4]. The performance and durability of these alloys can be further enhanced by the addition of alloying elements, which modify their microstructure and surface characteristics. Among such alloying elements, manganese has attracted particular attention due to its ability to influence oxidation processes, improve the formation and protective properties of oxide films, and potentially accelerate the passivation of the alloy surface [5–14].

Understanding the kinetics and energetics of oxidation in these alloys is crucial for predicting their long-term behavior under service conditions and for optimizing their composition for specific applications [15–18]. Despite numerous studies on Zn–Al alloys, the effect of small manganese additions (0.01–0.5 wt.%) on the oxidation behavior in the solid state remains insufficiently explored [19–21].

The aim of the present study is to systematically investigate the influence of manganese content on the kinetic and energetic parameters of the oxidation process of Zn15Al alloy in the solid state at elevated temperatures (523–623 K) [22–25]. The study focuses on analyzing the true oxidation rate, apparent activation energy, and mass gain behavior over time, providing insights into the catalytic role of manganese and its effect on the formation mechanism of oxide films.

Materials and Methods

For the study of the oxidation kinetics of alloys, the following materials were used as starting materials: Zn of grade CP (GOST: 24231–80), Al of grade A7 (GOST: 11069–2001), and Mn of grade CP (GOST: 4459–78). Rods with a diameter of 8 mm and a length of 140 mm were cast from each melt into a graphite mold. The change in weight was recorded using a CM-8 cathetometer by stretching the spring. During the experiment, crucibles made of aluminum oxide, with a height of 20–30 mm and a diameter of 17–19 mm, were used. Before the experiment, the crucibles were calcined to a constant weight in an oxidative atmosphere at a temperature of 1000–1200 °C. To measure temperature, a platinum-platinum rhodium thermocouple was used, with its hot end touching the surface of the investigated alloy. The thermocouple was placed in a sheath made of aluminum oxide. To maintain the specified temperature with an accuracy of ± 2 °C, the furnace load was regulated by a thyristor. APP-63 potentiometer was used to register the temperature [26–28]. After the experiment, the system was cooled, and the reactive surface was determined by weighing the crucible with its contents. Then, the oxide film formed on the sample's surface was removed, and its structure was studied using X-ray phase analysis [29].

Results and Discussion

To study the effect of manganese content on the oxidation process of the Zn15Al alloy, isothermal thermogravimetric experiments were carried out at temperatures of 523, 573, and 623 K. Based on the obtained data, the true oxidation rate and the apparent activation energy were determined for various manganese concentrations (0–0.5 wt.%) (Table 1).

The true oxidation rate ($K \cdot 10^4$, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$) increases with increasing manganese content and temperature. For example, at 623 K, the oxidation rate of the pure alloy (0.0 wt.%) is $2.36 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$,

Table 1. Kinetic and energetic parameters of the oxidation process of the Zn15Al alloy with manganese, in the solid state

Content Mn in the Zn15Al alloy, wt%	Temperature of oxidation, K	The true oxidation rate $K \cdot 10^4$, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$	Effective activation energy, kJ/mol
0.0	523	1.87	138.8
	573	2.05	
	623	2.36	
0.01	523	2.07	131.5
	573	2.33	
	623	2.52	
0.05	523	2.18	127.7
	573	2.40	
	623	2.58	
0.1	523	2.24	123.6
	573	2.53	
	623	2.76	
0.5	523	2.38	120.3
	573	2.67	
	623	2.89	

whereas that of the alloy containing 0.5 wt.% manganese is $2.89 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$. This indicates the catalytic effect of manganese on the oxidation process.

The apparent activation energy decreases with increasing manganese content. For the pure alloy, the activation energy is 138.8 kJ/mol, while for the alloy containing 0.5 wt.% manganese it is 120.3 kJ/mol. The decrease in activation energy confirms that manganese facilitates the oxygen diffusion process and accelerates the formation of the oxide layer.

Temperature dependence: an increase in temperature leads to an increase in the oxidation rate for all samples, which corresponds to the classical thermodynamic arrhenius relationship.

Thus, the experimental data show that the addition of manganese to the Zn15Al alloy not only accelerates oxidation but also alters the energetic parameters of the process, promoting the formation of a more stable and protective oxide film.

Kinetic oxidation curves of the Zn15Al alloy with various manganese contents (0.01–0.5 wt.%) were plotted based on thermogravimetric data at temperatures of 523–623 K. Fig. 1 shows examples of the curves for alloys containing 0.01 wt.% manganese. The curves represent the dependence of mass gain on time during isothermal oxidation.

Increase in oxidation rate with the addition of manganese. Comparison of the curves for pure Zn15Al and the alloy with 0.01 wt.% manganese shows that even small amounts of manganese accelerate the oxidation process. This confirms the catalytic role of manganese in the formation of the oxide film.

With increasing temperature, the oxidation rate rises, which corresponds to thermodynamic principles and reflects the decrease in activation energy upon manganese alloying. The effect of manganese on the oxidation process of Zn15Al serves as the basis for calculating the true oxidation rate and the apparent activation energy.

For the analysis of the oxidation kinetics of the Zn15Al alloy with added manganese, quadratic curves of mass gain versus time were plotted. Fig. 2 shows examples of such curves for the alloy containing 0.01 wt.% manganese.

The quadratic curves indicate an acceleration of the process at the initial stages of oxidation, after which the rate of mass gain gradually decreases. This is due to the formation of a dense protective oxide layer on the alloy surface.

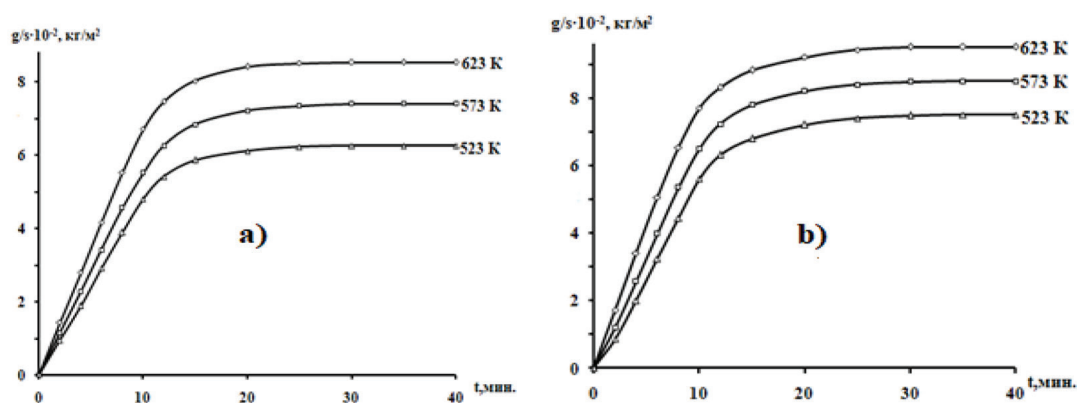


Fig. 1. Kinetic oxidation curves of the Zn15Al alloy (a) with manganese, wt.%: 0.01 (b)

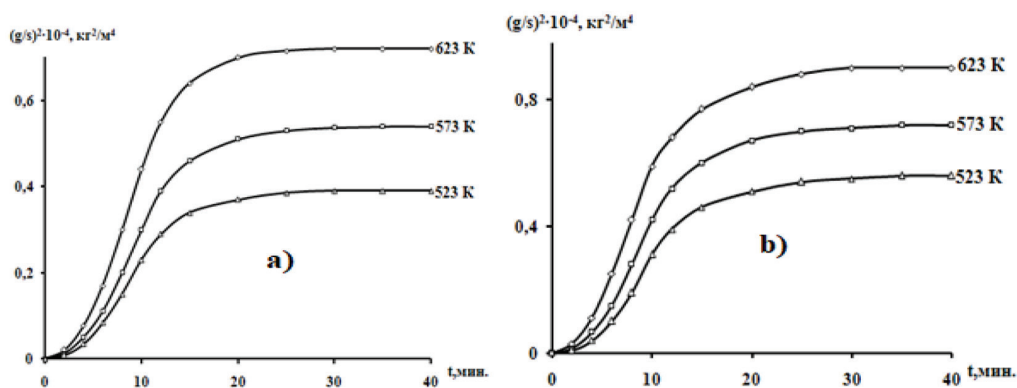


Fig. 2. Quadratic oxidation curves of the Zn15Al alloy (a) with manganese, wt.%, 0.01 (b)

Regression indicators. The quadratic approximation allows for the determination of regression coefficients that show a high correlation with the experimental data ($R^2 > 0.98$), confirming the accuracy of the chosen model for describing the oxidation kinetics.

For a quantitative description of the oxidation kinetics of the Zn15Al alloy with varying manganese contents (0–0.5 wt.%), polynomial approximations of the mass gain versus time were constructed at temperatures of 523, 573, and 623 K. The results are presented in Table 2.

For all samples, cubic polynomials of the following form were used:

$$y = ax^3 + bx^2 + cx = bx^3,$$

where y is the mass gain, x is time, and a , b , c are coefficients determined by the least squares method.

The regression coefficients range from 0.985 to 0.995, indicating a high accuracy of the approximation and a good agreement of the polynomial model with the experimental data.

With increasing manganese content, the coefficient of the linear term of the polynomial increases, which corresponds to a higher oxidation rate of the alloy. At the same time, the values of the a and b terms decrease, reflecting changes in the oxidation kinetics and a slowdown in the stabilization stages of the oxide layer.

Polynomial approximation allows for a quantitative description of the oxidation dynamics of the Zn15Al alloy, reveals the effect of manganese on the oxidation rate, and determines the parameters characterizing the formation of the oxide film in the solid state.

To study the effect of manganese on the oxidation process of the Zn15Al alloy, isochronal experiments were carried out at a temperature of 523 K. The isochronal curves show the dependence of mass gain on time, allowing for the assessment of the oxidation kinetics and the determination of the role of the alloying addition Fig 3.

Analysis of the results showed that the addition of manganese (0.01–0.5 wt.%) leads to an increase in the oxidation rate of the alloy. The oxidation occurs in several stages: a rapid initial phase of oxide layer formation, followed by a slower stage of film stabilization. With increasing manganese content, a more uniform growth of the oxide layer is observed, indicating the catalytic effect of manganese on the oxidation process.

Table 2. Polynomials of the oxidation curves of the Zn15Al alloy with manganese, in the solid state

Manganese content in the Zn15Al alloy, wt. %.	Oxidation temperature, K	Quadratic polynomials of the kinetic oxidation curves of the alloys	Regression coefficient, R^2 , %
0.0	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^3 - 1,2 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,591x$	0,992
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,694x$	0,995
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-5}x^3 - 2,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,874x$	0,994
0.01	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-5}x^3 - 2,3 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,728x$	0,985
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,877x$	0,992
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^3 - 3,8 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,181x$	0,993
0.05	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 2,6 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,695x$	0,987
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^3 - 2,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,785x$	0,991
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-6}x^3 - 3,8 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,084x$	0,992
0.1	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^3 - 1,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,773x$	0,988
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,6 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,021x$	0,992
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,7 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,112x$	0,994
0.5	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^3 - 2,1 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,768x$	0,990
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,8 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,087x$	0,993
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-5}x^3 - 6,2 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,390x$	0,995

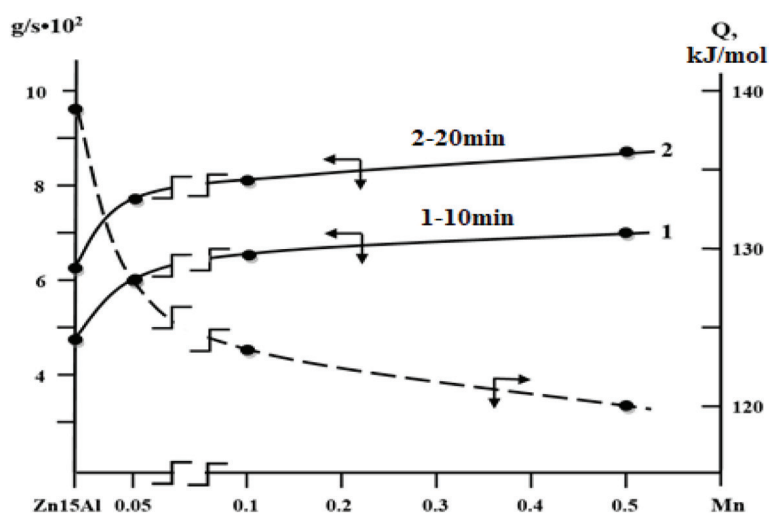


Fig. 3. Isochronal oxidation of the Zn-15Al alloy with manganese at 523 K

Comparison with the pure Zn15Al alloy without manganese showed that the mass gain in the alloyed samples is higher, and the formation of the oxide film is more stable. The results allow us to conclude that manganese has a significant effect on the oxidation kinetics and the nature of protective oxide film formation in the solid state.

To assess the thermal effect on the oxidation rate of the Zn15Al alloy with varying manganese contents (0.01–0.5 wt.%), plots of $\log K$ versus the reciprocal temperature $1/T$ were constructed Fig 4.

Analysis showed that all the $\log K$ versus $1/T$ curves are practically linear, confirming the applicability of the Arrhenius equation for calculating the apparent activation energy of the oxidation process. With increasing manganese content, the curves shift upward, indicating an increase in the true

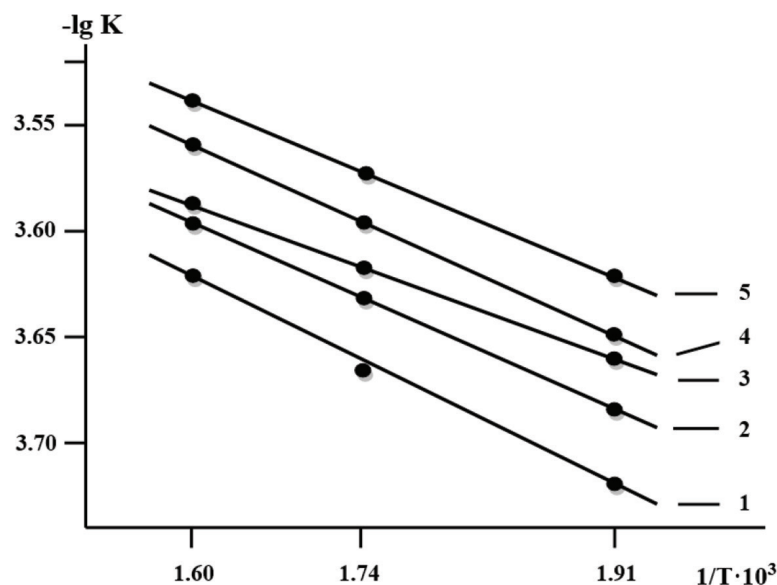


Fig. 4. Dependence of $\log K$ on $1/T$ for the Zn-15Al alloy: pure alloy (1) and manganese-alloyed, wt.%: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5)

oxidation rate. The decrease in the slope of the lines with increasing manganese content indicates a reduction in the apparent activation energy, confirming the catalytic role of manganese in the oxidation process.

Conclusion

The study demonstrates that manganese additions (0–0.5 wt.%) significantly affect the oxidation process of the Zn-15Al alloy. Increasing manganese content accelerates the oxidation rate and reduces the apparent activation energy, indicating a catalytic effect on oxide layer formation. Kinetic analysis reveals S-shaped curves with a rapid initial oxidation phase followed by a slowdown, and polynomial approximations accurately describe the mass gain over time ($R^2 > 0.98$). An increase in temperature further enhances the oxidation rate, consistent with the Arrhenius equation. Overall, manganese promotes the formation of a more uniform and protective oxide layer, improving the corrosion resistance of the alloy.

References

- [1] Lin K. L., Yang C. F., Lee J. T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the batch-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 1. Zn and 5 % Al-Zn coatings. *Corrosion*, 1991, 47(4), 9–13.
- [2] Obidov Z. R., Ganiev I. N., Amonov I. T., Ganieva N. I. Corrosion of Al+2.18 % Fe Alloy Doped with Gallium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011, 47(5), 654–657. DOI: 10.1134/S 2070205111050133.
- [3] Mazilkin A. A., Straumal B. B., Borodachenkova M. V., Valiev R. Z., Kogtenkova O. A., Baretzky B. Gradual softening of Al-Zn alloys during high-pressure torsion. *Materials Letters*. 2012, 84, 63–65. DOI: 10.1016/j.matlet. 2012.06.026.

- [4] Obidov Z.R., Ganiev I.N., Eshov B.B., Amonov I.T. Corrosion-Electrochemical and Physicochemical Properties of Al+2.18 % Fe Alloy Alloyed with Indium. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010, 83(2), 263–266. DOI: 10.1134/S 107042721002014X.
- [5] Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V., Valiev R.Z., Kogtenkova O.A., Baretzky B. Gradual softening of Al-Zn alloys during high-pressure torsion. *Materials Letters*. 2012, 84, 63–65. DOI: 10.1016/j.matlet. 2012.06.026.
- [6] Obidov Z.R., Ganiev I.N. Anodic Behavior and Oxidation of the Thallium Alloyed Al+2.18 % Fe Alloy. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012, 85(11), 1691–1694. DOI: 10.1134/S 1070427212110230
- [7] Obidov Z.R., Amini R., Nazarov O.N., Dzhayloev J. Kh., Ganiev I.N., Usmanov R. High temperature and electrochemical corrosion of Zn0.5Al alloy doped with calcium in various media. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020, 63(11), 20–26.
- [8] Khakimov I.B., Rakhimov F.A., Ganiev, I.N., Obidov Z.R. Oxidation kinetic and anodic behavior of Zn22Al alloy doped with nickel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2021, 64(6), 35–40.
- [9] Kechin V.A., Lyblinskii E. Ya. *Zinc alloys*. Moscow: Metallurgy, 1986. 247 p. (In Russ.)
- [10] Amini R.N., Irani M., Ganiev, I., Obidov Z.R. Galfan I and Galfan II Doped with Calcium, Corrosion Resistant Alloys. *Oriental Journal of Chemistry*. 2014, 30(3), 969–973. DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/300307>
- [11] Safarova F.R., Obidov Z.R., Strucheva N.E., Ganiev I.N., Novodzhenov V.A. Hightemperature Oxidation of gallium-doped Zn5Al alloy with gaseous oxygen. *Polzunovskii vestnik*. 2019, 3, 112–116. DOI: 10.25712/ASTU.2072–8921.2019.03.020 (In Russ.)
- [12] Maniram S.G., Singh G.M., Dehiya S., Sharma N.C. Effect of fly ash articles on the mechanical properties of Zn-22 % Al alloy via stir casting method. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 2013, 10(2), 39–42.
- [13] Gerasimenko A.A. About Features of Reception and Advantages of use of Electrochemical Coverings of zinc alloys with tin and molybdenum. *Tekhnologii v elektronnoi promishlennosti*. 2010, 7, 33 (In Russ.)
- [14] Obidov Z.R. Thermophysical Properties and Thermodynamic Functions of the Beryllium, Magnesium and Praseodymium Alloyed Zn-55Al Alloy. *High Temperature*. 2017, 55, 1, 150–153. DOI: 10.1134/S 0018151X17010163
- [15] Amini R.N., Obidov Z.R., Ganiev, I.N., Mohamad R.B. Potentiodynamical Research of Zn-Al-Mg Alloy System in the Neutral Ambience of NaCl Electrolyte and Influence of Mg on the Structure. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2012, 2, 110–114. DOI: 10.4236/jsemat.2012.22017.
- [16] Obidov Z.R. Effect of pH on the Anodic Behavior of Beryllium and Magnesium Doped Alloy Zn55Al. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015, 88(9), 1451–1457. DOI: 10.1134/S 1070427215090116.
- [17] Amini R.N., Obidov Z.R., Ganiev I.N., Mohamad R. Anodic Behavior of Zn-Al-Be Alloys in the NaCl Solution and the Influence of Be on Structure. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2012, 2, 127–131. DOI: 10.4236/jsemat.2012.22020.
- [18] Obidov Z.R. Influence of the pH of the Medium on the Anodic Behavior of Beryllium and Magnesium – Doped Zn5Al alloy. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)*. 2015, 32 (58), 52–55 (In Russ.).

- [19] Obidov Z. R., Amonova A. V., Ganiev I. N. Influence of the pH of the Medium on the Anodic Behavior of Scandium – Doped Zn55Al Alloy. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2013, 54(3), 234–238. DOI: 10.3103/S 1067821213030115.
- [20] Obidov Z. R., Ganiev I. N., Aliev D. N., Ganieva N. I. Anodic Behavior of Zn5Al and Zn55Al Alloys Alloyed with Calcium in NaCl Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010, 83(6), 1015–1018. DOI: 10.1134/S 1070427210060169.
- [21] Obidov Z. R. Anodic Behavior and Oxidation of Strontium – Doped Zn5Al and Zn55Al Alloys. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012, 48(3), 352–355. DOI: 10.1134/S 2070205112030136.
- [22] Obidov Z. R. Anodic Behavior and Oxidation of Barium – Doped Zn5Al and Zn55Al Alloys. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)*. 2015, 31(57), 51–54 (In Russ.).
- [23] Lin K. L., Yang C. F., Lee J. T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the batch-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 2. 55 % Al-Zn coatings. *Corrosion*. 1991, 47(4), 17–30.
- [24] Firuzi H., Jobirov U. R., Obidov Z. R. Effect of neodymium and erbium on the kinetics oxidation of Zn0.5Al zinc alloy, in solid state. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2022, 15(5), 561–568. DOI: 10.17516/1999–494X-0417.
- [25] Obidov Z. R., Amonova A. V., Ganiev I. N. Effect of Scandium Doping on the Oxidation Resistance of Zn5Al and Zn55Al Alloys. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2013, 87(4), 702–703. DOI: 10.1134/S 0036024413040201.
- [26] Obidov Z. R., Ganiev I. N. *Physicochemical of zinc-aluminium alloys with rare-earth metals*. Dushanbe: OOO «Andaleb-R», 2015. 334 p. (In Tajik.).
- [27] Obidov Z. R., Ganiev I. N. *Anode protective of zinc-aluminium covering with II group elements*. Berlin: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 288 p. (In Germ.).
- [28] Rahimov F. A., Obidov Z. R. The influence manganese on the kinetics of oxidation of the Zn5Al and Zn22Al alloys. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. 2025. T. 18. № 5. C. 606–612.
- [29] Shluger A. M., Azhogin F. F., Efimov E. A. *Corrosion and protection of metals*. Moscow: Metallurgy, 1981. 216 p. (In Russ.).

EDN: TBDUQE

УДК 544.01:620.193

Behavior of Metallic Titanium and Platinum in Hydrochloric Acid Solutions under Autoclave Conditions

Roman V. Borisov^{a, b*},
Oleg V. Belousov^{a, b}, Anatoly M. Zhizhaev^a,
Aleksei A. Akimenko^a, Alina A. Shumkova^b

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology
Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 28.05.2026, received in revised form 09.08.2026, accepted 28.08.2026

Abstract. The implementation of autoclave hydrometallurgical technologies for processing platinum group metal feedstocks in hydrochloric acid media is hindered by the high corrosive aggressiveness of the working solutions, typically hydrochloric or nitric acids, at elevated temperatures and pressures. In this study, the dissolution behavior of titanium and platinum plates, as well as synthesized platinum black, was investigated in hydrochloric acid solutions with hydrogen peroxide added as a precursor to gaseous oxygen. The experiments were conducted in laboratory-scale quartz autoclaves at temperatures ranging from 90 to 200 °C. Under autoclave conditions with an applied excess oxygen pressure, titanium exhibits high stability at HCl concentrations ≤ 3 M and temperatures ≤ 160 °C, demonstrating a mass loss of less than 0.1 % over 360 minutes. It was found that the presence of platinum ions in solution inhibits titanium corrosion, which opens up prospects for its application as a structural material in PGM refining equipment. Under autoclave conditions, platinum dissolution reaches 20 % within 30 minutes at 100 °C in a 6 M HCl solution containing H₂O₂, while at 160 °C, over 90 % of the platinum dissolves within the same time period. For platinum black, a 30 % dissolution extent is achieved within 30 minutes at 110 °C in a 3 M hydrochloric acid solution under oxidizing conditions.

Keywords: autoclave leaching, platinum, hydrochloric acid, oxidizing media, corrosion resistance, titanium, passivation.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: roma_boris@list.ru

Acknowledgements. The research was supported by the Russian Science Foundation, project 25–29–00159. Facilities of the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» were employed in the work.

Citation: Borisov R. V., Belousov O. V., Zhizhaev A. M., Akimenko A. A., Shumkova A. A. Behavior of Metallic Titanium and Platinum in Hydrochloric Acid Solutions under Autoclave Conditions. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 467–476. EDN: TBDUQE



Поведение металлических титана и платины в солянокислых растворах в автоклаве

Р. В. Борисов^{а, б*}, О. В. Белоусов^{а, б},
А. М. Жижаев^а, А. А. Акименко^а, А. А. Шумкова^б
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Внедрение автоклавных технологий гидрометаллургической переработки сырья металлов платиновой группы в солянокислых средах сдерживается высокой коррозионной агрессивностью рабочих растворов, как правило, солянокислых или азотнокислых, при повышенных температурах и давлении. В настоящей работе исследована растворимость титановых и платиновых пластин и синтезированной платиновой черни в растворах соляной кислоты с добавками пероксида водорода в качестве прекурсора газообразного кислорода. Эксперименты выполнялись в лабораторных кварцевых автоклавах при температурах 90–200 °С. При концентрации $\text{HCl} \leq 3$ М и температурах ≤ 160 °С в автоклавных условиях с созданием избыточного давления кислорода титан демонстрирует высокую устойчивость: массовая потеря составляет менее 0.1 % за 360 минут. Обнаружено, что наличие ионов платины в растворе замедляет коррозию титана, что открывает возможности его использования в качестве конструкционного материала для оборудования аффинажных производств. В автоклавных условиях процесс растворения платины происходит на 20 % за 30 минут уже при температуре 100 °С в 6 М растворе HCl с добавлением H_2O_2 , а при 160 °С за то же время в раствор переходит более 90 % платины. В случае платиновой черни 30 % растворение достигается за 30 минут при 110 °С в 3М растворе соляной кислоты в окислительной среде.

Ключевые слова: автоклавное выщелачивание, платина, соляная кислота, окислительные среды, коррозионная стойкость, титан, пассивация.

Благодарность. Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда 25–29–00159. В работе использовали оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Борисов Р. В., Белоусов О. В., Жижаев А. М., Акименко А. А., Шумкова А. А. Поведение металлических титана и платины в солянокислых растворах в автоклаве. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 467–476. EDN: TBDUQE

Introduction

Currently, autoclave processes are widely employed in various sectors of the mining and metallurgical industry in Russia and abroad. Equipment operating under elevated pressure is actively used in the processing of aluminum, zinc, and nickel feedstocks, as well as refractory gold-bearing ores [1–6]. Compared to technologies based on open-system processing, autoclave decomposition offers environmental safety, efficient reagent utilization, and the potential for substantial intensification of ongoing reactions. Unlike conventional refining methods based on dissolution in aqua regia or liquid-phase chlorination, autoclave technologies eliminate the release of toxic gases by employing oxygen as the primary oxidant.

Presently, demand for platinum group metals (PGMs) is increasing, while the limited availability of primary sources and the high cost of raw materials create a favorable economic basis for developing efficient processes for their recovery from secondary feedstocks. Secondary materials submitted for processing are characterized by complex chemical compositions and high refractoriness [7–13]. Conducting hydrometallurgical processes in closed systems at temperatures up to 200 °C is particularly relevant for PGM refining, where difficulties often arise in decomposing concentrates of rare platinum metals or complex secondary feedstocks [7, 8].

Processes for secondary feedstock processing frequently require operation in mineral acid solutions in the presence of strong oxidants at temperatures exceeding the solvent boiling point. Such conditions impose stringent requirements on the corrosion resistance of structural materials [14, 15]. For operation in acidic oxidizing media, titanium and tantalum are most suitable due to their ability to undergo surface passivation. Despite its excellent corrosion resistance attributed to the passivating Ta_2O_5 film, tantalum has the disadvantage of high cost. In contrast, titanium is the most widely used material in the Russian PGM refining industry, combining satisfactory stability in oxidizing media with high mechanical strength and wear resistance [16]. Nevertheless, the corrosion resistance of pure titanium is insufficient for long-term operation in highly aggressive media. Corrosion rates can be reduced by alloying titanium with additions of zirconium, vanadium, niobium, tantalum, molybdenum, or tungsten [17–20], or with noble metals (Pt, Pd, Rh, Ru), which enhance resistance through anodic polarization and cathodic modification effects [21]. For instance, studies [22, 23] have substantiated the prospects of using ruthenium – the most accessible PGM – for titanium modification. Another approach to improving titanium stability involves introducing oxidants (HNO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KClO_3$, $NaClO_4$, Cl_2 , H_2O_2 , etc.) [14, 17] or complex ions of non-ferrous and noble metals, which exert a passivating effect in hydrochloric and sulfuric acid solutions [18, 20].

Accordingly, the objective of this study was a comparative investigation of the behavior of titanium as a structural material and platinum as a model metal for PGM refining under autoclave conditions

(100–160 °C) in hydrochloric acid solutions under excess oxygen pressure generated by hydrogen peroxide decomposition.

Materials and Methods

The following reagents were used in this study: hydrochloric acid, grade os. ch. 20–4 (GOST 14261–77); H_2O_2 (GOST 177–88); acetone (GOST 2603–79); $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (produced by OJSC “Krastsvetmet”); and deionized water prepared using a Millipore (Milli-Q) purification system.

Titanium plates of grade VT1–0, cut from 1.1 mm thick sheet stock to dimensions of 10.0×20.0 mm, and platinum plates (GSO 11082–2018–11085–2018) with a thickness of 0.1 mm (platinum content ≥ 99.9 wt.%) were used as samples for dissolution studies. Immediately prior to experiments, the plates were degreased with acetone. Platinum black was synthesized according to the procedure described in [24]. The synthesis involved reduction of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution with hydrazine hydrate. Textural characteristics of the material were determined by low-temperature nitrogen adsorption using an ASAP-2420 analyzer (Micromeritics, USA) at 77 K. Electron microscopy analysis was performed on a TM4000 scanning electron microscope (Hitachi, Japan) equipped with a Quantax 70 microanalysis system (Bruker, Germany) at an accelerating voltage of 20 kV. X-ray diffraction patterns were recorded over a 2θ range of 30° to 90° with a step size of 0.02° on a benchtop Proto AXRD diffractometer (Proto Manufacturing, Canada) using $\text{CuK}\alpha$ radiation with a dwell time of 2 s per point.

Fig. 1A presents the nitrogen adsorption/desorption isotherms. The specific surface area calculated using the BET model was $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$. According to electron microscopy studies, the platinum black particles exhibit a homogeneous spherical morphology and are aggregated into chain-like structures.

Dissolution studies of metallic plates were conducted in laboratory-scale quartz autoclaves with a volume of 20 cm^3 ; their design features are described in detail in our previous works [25–28]. Quartz was selected as the reaction chamber material due to its high chemical inertness toward aggressive hydrochloric acid oxidizing media under hydrothermal conditions. A pre-prepared metallic plate (titanium: 5 g, $S_{\text{surf}} = 0.0005 \text{ m}^2$; platinum: 0.1 g, $S_{\text{surf}} = 0.0001 \text{ m}^2$) or a weighed portion of Pt black was loaded into the quartz autoclave tube, followed by the addition of $10.0 \pm 0.1 \text{ mL}$ of hydrochloric acid solution of the desired concentration and 0.5 cm^3 of hydrogen peroxide. Given the design limitations

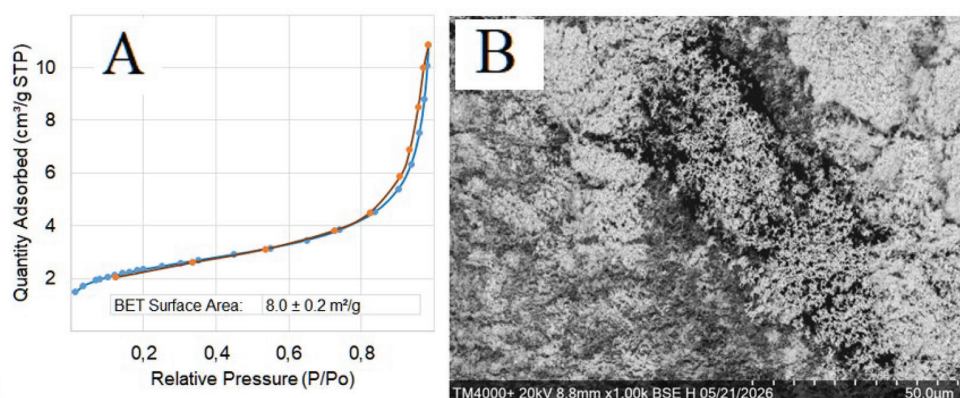


Fig. 1. Characteristics of the Pt black sample: A – nitrogen adsorption/desorption isotherms at -195.85°C ; B – SEM image

of the setup, which precluded direct dosing of gaseous reagents, excess pressure was generated in situ via thermal decomposition of hydrogen peroxide according to the reaction:



At elevated temperatures ($\geq 150\text{ }^\circ\text{C}$) in hydrochloric acid media, a competing reaction leading to molecular chlorine formation may occur:



Chlorine also acts as an intensifier of platinum dissolution but reduces the corrosion resistance of titanium.

The reactor was sealed with a fluoroplastic lid, after which the tube was fixed in a steel protective housing with vertical windows for visual process monitoring. Autoclave heating was performed in an air thermostat with programmed temperature control (accuracy $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$). To intensify mass transfer and simulate the most severe corrosion conditions (alternating contact of the sample with liquid and gas phases), mechanical stirring in the vertical plane was applied. During the experiment, visual changes were recorded: solution color, sample surface condition, and precipitate formation. Upon completion of the specified exposure time (30 min for platinum, 360 min for titanium), the autoclave was removed from the thermostat and cooled with running water. The metallic plate or black was extracted from the reaction mixture, thoroughly rinsed with distilled water, dried at $80\text{ }^\circ\text{C}$ to constant mass, and weighed on analytical balances with an accuracy of $\pm 0.1\text{ mg}$. The dissolution fraction (α) at various temperatures was calculated from the mass change of the plate (Δm , g).

Given information on the material surface area (S , cm^2) and experiment duration (Δt , h), the specific dissolution rate (V , $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$) was calculated as:

$$V = \Delta m / S \cdot \Delta t, \quad (3)$$

where Δm is the mass of dissolved substance, g (calculated as initial mass minus current mass, or based on the dissolution fraction).

Additionally, quantitative determination of metals transferred into solution was performed by atomic absorption spectrometry using an AAnalyst-400 instrument (PerkinElmer, USA) and inductively coupled plasma mass spectrometry on a 7500a spectrometer (Agilent, USA), with solution dilution in 0.1 M nitric acid.

Results and Discussion

The corrosion resistance of titanium in hydrochloric acid solutions is limited but exceeds that of stainless steels. With increasing HCl concentration in non-oxidizing media or open systems, the dissolution rate of titanium samples increases substantially; consequently, all experimental studies were conducted exclusively under excess oxygen pressure conditions. At HCl concentrations $\leq 3\text{ M}$ and temperatures $\leq 160\text{ }^\circ\text{C}$ under autoclave conditions with applied excess oxygen pressure, titanium exhibits high stability: mass loss is less than 0.1 % over 360 minutes (Fig. 2A).

However, when the HCl concentration is increased to 6 M (Fig. 2B) in the presence of an oxidant, visual changes on the plate surface associated with dissolution are observed already at $120\text{ }^\circ\text{C}$. Raising the temperature to $160\text{ }^\circ\text{C}$ induces intensive dissolution with the formation of a white precipitate

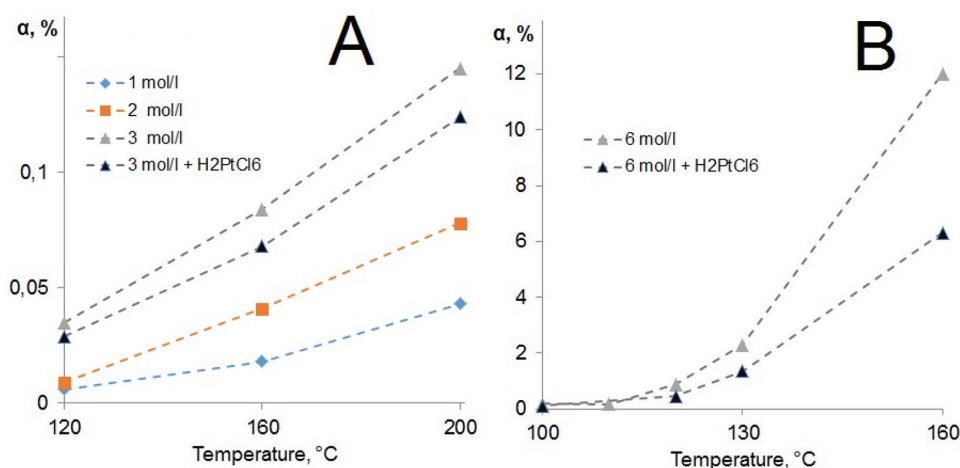


Fig. 2. Dissolution data for titanium plates ($m = 5$ g) at various temperatures in hydrochloric acid solutions in the presence of 10 vol.% hydrogen peroxide (experiment duration: 360 min): A – 3 mol/l HCl; B – 6 mol/l HCl

insoluble in hydrochloric acid. X-ray diffraction analysis indicates that this precipitate represents a mixture of rutile (TiO_2 , $d = 3.25$; 2.49 ; 1.69 Å, JCPDS 21–1276) and titanium chloride hydrate ($\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $d = 2.82$; 2.35 ; 2.00 Å, JCPDS 17–343).

It is known that the presence of non-ferrous and noble metal ions in solution can enhance the corrosion resistance of titanium. Indeed, adding chloroplatinic acid to the solution (Pt(IV) concentration: 5 g/L) somewhat retards the dissolution of the titanium plate (Fig. 2). Thus, conducting the dissolution of platinum-containing feedstocks in an autoclave should favorably affect the corrosion resistance of equipment. Fig. 3 presents morphological studies of the original titanium plate and one treated under autoclave conditions (200 °C, 360 min, 3 M HCl + 1 mL H_2O_2 + H_2PtCl_6 ; dissolution fraction $\alpha = 0.14$ %), which showed that plate dissolution was minor and uniform. No changes in the surface morphology of the titanium plates were observed. According to spectral microanalysis, the oxygen content on the plate increased slightly, which may indicate preservation of the oxide film on the surface. No traces of platinum were detected on the plate.

The observed high stability of titanium at temperatures ≥ 150 °C, despite the thermodynamic probability of molecular chlorine formation via reaction (2), can be attributed to the robust passivation of the titanium surface under autoclave oxidizing conditions. In the presence of excess dissolved oxygen and hydrogen peroxide, combined with the cathodic modification effect of platinum ions (Pt^{4+}) generated during feedstock dissolution, the corrosion potential of titanium shifts significantly into the stable passivation zone.

Thermodynamic analysis confirms the fundamental possibility of oxidizing metallic platinum in hydrochloric acid solutions in the presence of oxidants. When using hydrogen peroxide, the stoichiometric equation for the overall process is:



Among the platinum group metals, palladium and platinum exhibit the lowest chemical inertness. Nevertheless, quantitative dissolution of platinum samples in an open system (HCl/

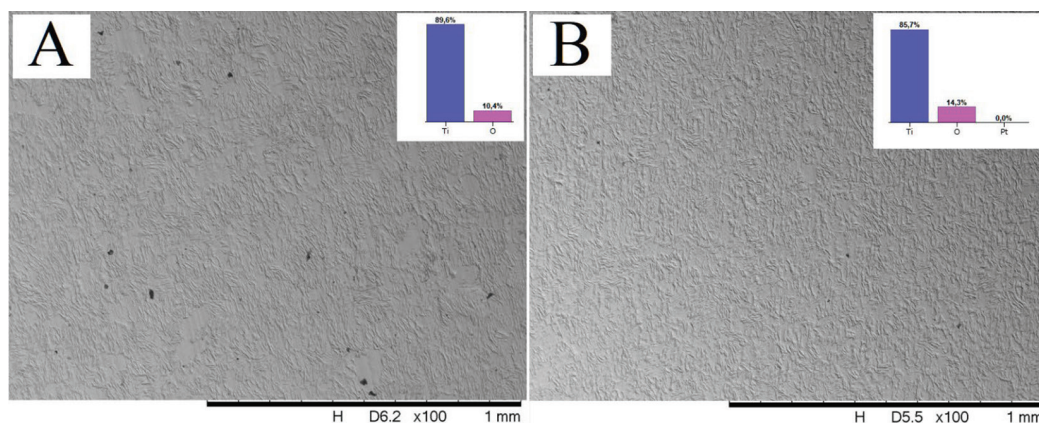


Fig. 3. SEM images and X-ray spectral analysis data for titanium plates: A – original plate; B – plate treated in an autoclave at 200 °C for 360 min in 3 M HCl + 1 mL H₂O₂ + H₂PtCl₆

HNO₃ mixture) requires significant time and elevated temperature. Under autoclave conditions, platinum dissolution is intensified: at 100 °C in a 6 M HCl solution with added H₂O₂, more than 20 % of the metal transfers into solution within 30 minutes (Fig. 4A), while at 160 °C, over 90 % of platinum dissolves within the same period. However, in a 3 M hydrochloric acid solution, the plate is practically insoluble. The situation differs for platinum black dissolution in 3 M hydrochloric acid with hydrogen peroxide (Fig. 4B): 30 % dissolution is achieved within 30 minutes already at 110 °C. Increasing the acid concentration to 6 M leads to quantitative dissolution within the specified time at 130 °C.

The surface condition of the platinum plate, according to electron microscopy studies after treatment (Fig. 5) at 100 °C for 30 minutes in a 6 M hydrochloric acid solution with added hydrogen peroxide, indicates that predominantly uniform dissolution occurred.

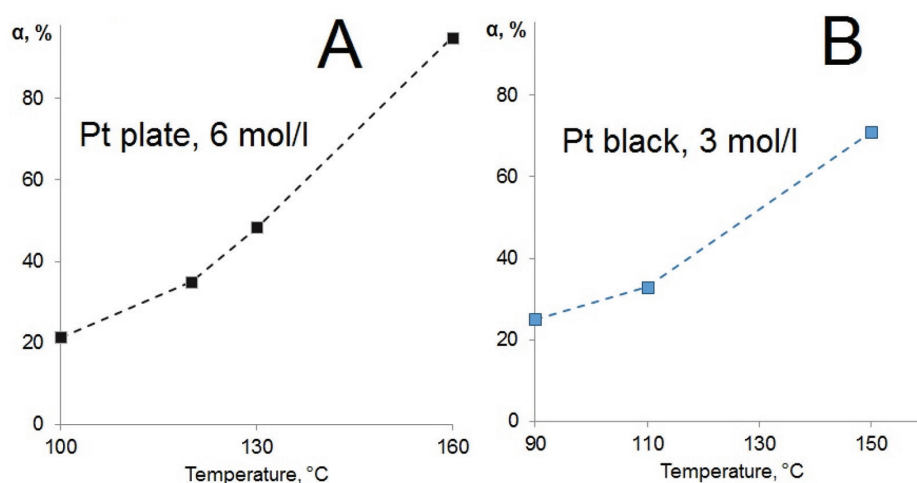


Fig. 4. Dissolution data for metallic platinum at various temperatures in hydrochloric acid solutions in the presence of 5 vol.% hydrogen peroxide (experiment duration: 30 min): A – plate ($m = 1$ g); B – black ($m = 0.02$ g)

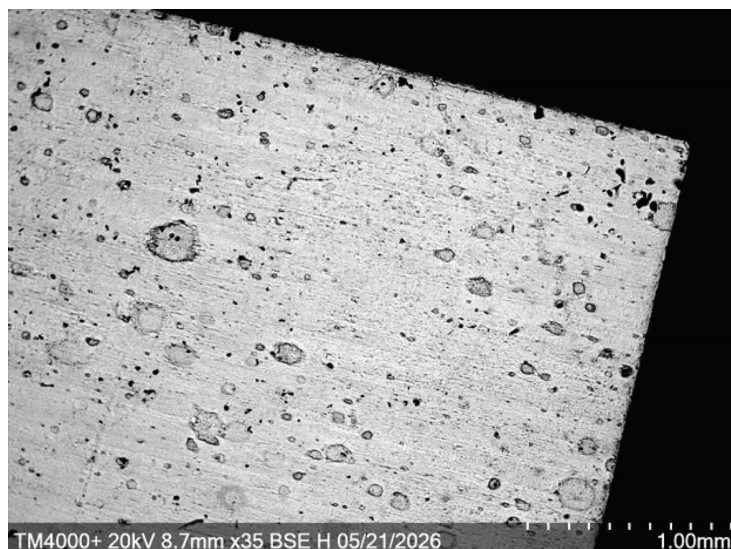


Fig. 5. SEM image of a platinum plate after dissolution ($\alpha = 21\%$)

It would also be relevant to discuss how the system might behave when processing real secondary feedstocks, as such materials could potentially introduce notable concentrations of base metal ions (e.g., Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) into the leaching solution. Based on general electrochemical considerations, oxidizing species such as Fe^{3+} and Cu^{2+} could, in principle, behave similarly to Pt^{4+} by acting as cathodic depolarizers, which might shift the titanium potential toward the passivation region and possibly contribute to a more stable protective oxide film. On the other hand, in the context of platinum dissolution, high concentrations of these ions might be expected to compete for active surface sites or partially consume hydrogen peroxide through redox cycling, potentially resulting in a somewhat lower apparent dissolution rate compared to model systems. While these arguments are largely speculative at this stage, they tentatively suggest that titanium-based autoclave equipment could remain applicable for the processing of complex secondary PGM feedstocks, subject to further experimental validation.

Based on the experimental data, specific dissolution rates (per unit surface area) for platinum and titanium plates were calculated at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 6 M hydrochloric acid + hydrogen peroxide + platinum ions in solution, yielding values of 428 and $0.37\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, respectively.

Conclusion

This study established quantitative solubility parameters for titanium and platinum plates and platinum black under autoclave oxidizing conditions in hydrochloric acid solutions. It was determined that in oxidizing hydrochloric acid media, titanium retains stability at HCl concentrations up to 3 M and temperatures up to $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, whereas platinum black dissolves efficiently under such conditions. The specific dissolution rate of platinum under autoclave conditions exceeds that of titanium. Considering that PGM-containing feedstocks typically consist of highly dispersed powders with developed specific surface areas, the use of titanium equipment is recommended for their hydrometallurgical processing.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Список литературы / References

- [1] Roux J.O., du Toit M., Shklaz D. Novel redesign of a pressure leach autoclave by a South African platinum producer. *J.S. Afr. Inst. Min. Metall.* 2009. V. 109(11), P. 677–683.
- [2] Cháidez J., Parga J., Valenzuela J., Carrillo R., Almaguer I. Leaching chalcopyrite concentrate with oxygen and sulfuric acid using a low-pressure reactor. *Metals*. 2019. V. 9(2), P. 189. Doi:10.3390/met9020189.
- [3] Zinoviev V.A., Kalashnikova M.I., Lisakov Yu.N., Pelikh Yu.M. Testing of new corrosion-resistant materials and alloys for autoclave processes. *Tsvetnye Metally*. 2015. V. 7, P. 68–73. Doi:10.17580/tsm.2015.07.12.
- [4] Mpinga C.N., Eksteen J.J., Aldrich C., Dyer L. Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review. *Miner. Eng.* 2015. V. 78, P. 93–113.
- [5] Jha M.K., Lee J., Kim M., Jeong J., Kim B.-S., Kumar V. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: a review. *Hydrometallurgy*. 2013. V. 133, P. 23–32. Doi:10.1016/j.hydromet.2012.11.019.
- [6] Sun S., Jin C., He W., Li G., Zhu H., Huang J. A review on management of waste three-way catalysts and strategies for recovery of platinum group metals from them. *J. Environ. Manage.* 2022. V. 305, P. 114383. Doi:10.1016/j.jenvman.2021.114383.
- [7] Islam A., Ahmed T., Awual M.R., Rahman A. et al. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A review. *J. Clean. Prod.* 2020. V. 244, P. 118815. Doi:10.1016/j.jclepro.2019.118815.
- [8] Salman K., Yen-Peng T. Recycling pathways for platinum group metals from spent automotive catalyst: A review on conventional approaches and bio-processes. *Resour. Conserv. Recycl.* 2021. V. 170, P. 105558. Doi:10.1016/j.resconrec.2021.105588.
- [9] Oraby E.A., Li H., Eksteen J.J. An alkaline glycine-based leach process of base and precious metals from powdered waste printed circuit boards. *Waste Biomass Valoriz.* 2020. V. 11(8), P. 3897–3909. Doi:10.1007/s12649-019-00780-0.
- [10] Rezvanian S.M.R., Karimi-Jashni A., Zerafat M.M. Sustainable hydrothermal leaching for platinum recovery from petrochemical spent catalysts: experimental study and process optimization. *Scientific Reports*. 2026. V. 16. P. 18147. Doi:10.1038/s41598-026-43945-3
- [11] Ding Y., Zhang S., Liu B., Zheng H. et al. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resour. Conserv. Recycl.* 2019. V. 141, P. 284–298. Doi:10.1016/j.resconrec.2018.10.041.
- [12] Hosseinzadeh M., Petersen J. Recovery of Pt, Pd, and Rh from spent automotive catalysts through combined chloride leaching and ion exchange: a review. *Hydrometallurgy*. 2024. V. 228, P. 106360. Doi:10.1016/j.hydromet.2024.106360.
- [13] Batnasan A., Haga K., Shibayama A. Recovery of precious and base metals from waste printed circuit boards using a sequential leaching procedure. *JOM*. 2018. V. 70(2), P. 124–128. Doi:10.1007/s11837-017-2694-y.
- [14] Bishop C.R. Corrosion tests at elevated temperatures and pressures. *Corrosion*. 1963. V. 19(9), P. 308–314.

- [15] Карпов А.Г., Шубенкина Н.Н., Шнайдер А. Проблемы эксплуатации автоклавов и выбор конструкционных материалов для изготовления оборудования автоклавных производств. *Экспозиция Нефть Газ. 2012. № . 2(20). С. 5–7.* [Karpov A.G., Shubenkina N.N., Schnaider A. Problems of autoclave operation and selection of structural materials for production of autoclave production equipment. *Exposition Oil Gas. 2012. V. 2(20), P. 5–7.* (In Russ.)].
- [16] Schutz R. W., Covington L. R. Effect of oxide films on the corrosion resistance of titanium. *Corrosion. 1981. V. 37(10), P. 585–591.*
- [17] Grauman J. S., Say T. Titanium for Hydrometallurgical Extraction Equipment. *Adv. Mater. Processes. 2000. V. 157(3), P. 25–29.*
- [18] Ruskol Yu. S. Titanium structural alloys in chemical industries: *Handbook. Chemistry. 1989. 287 p.*
- [19] Brossia C. S., Cragnolino G. A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium. *Corros. Sci. 2004. V. 46(7), P. 1693–1711.*
- [20] Ashworth M. A., Davenport A. J., Ward R. M., Hamilton H. G.C. Microstructure and corrosion of Pd-modified Ti alloys produced by powder metallurgy. *Corros. Sci. 2010. V. 52(7), P. 2413–2421.*
- [21] Wang Z. B., Hu H. X., Zheng Y. G., Ke W., Qiao Y. X. Comparison of the corrosion behavior of pure titanium and its alloys in fluoride-containing sulfuric acid. *Corros. Sci. 2016. V. 103, P. 50–65.*
- [22] Tomashov N. D., Altovsky R. M., Chernova G. P. Passivity and corrosion resistance of titanium and its alloys. *J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108(2), P. 113–119.*
- [23] Van der Lingen E., Sandenbergh R. F. The cathodic modification behaviour of ruthenium additions to titanium in hydrochloric acid. *Corros. Sci. 2001. V. 43(3), P. 577–590.*
- [24] Borisov R. V., Belousov O. V., Irtyugo L. A. Thermostimulated transformations of highly disperse powders of platinum group metals in an argon atmosphere. *Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88(10), P. 1732–1738.*
- [25] Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V. Dissolution of metallic iridium powders in hydrochloric acid oxidizing media. *Tsvetnye Metally. 2022. V. 8, P. 40–45. Doi:10.17580/tsm.2022.08.05.*
- [26] Borisov R. V., Belousov O. V., Zhizhaev A. M. Deposition of gold (III) from hydrochloric acid solutions on carbon nanotubes under hydrothermal conditions. *J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2019. 12(4), 494–502.*
- [27] Borisov R. V., Belousova O. V., Dorokhova L. I., Zhizhaev A. M. Features of fine iridium powders dissolution in acidic media. *J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2017. V. 10(3), P. 325–332.*
- [28] Akimenko A. A., Belousov O. V., Belousova N. V., Borisov R. V. Dissolution of rhodium and rhodium-iridium alloy in titanium autoclave equipment. *Tsvetnye Metally. 2025. V. 8. P. 22–27. Doi:10.17580/tsm.2025.08.02.*

Organic Chemistry

Органическая химия

EDN: RFBBBBN

УДК 547.77

Synthesis of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane

Maria V. Balakhnina*, Yuriy A. Balakhnin,

Daria A. Kulagina, Sergey V. Sysolyatin

Institute for Problems of Chemical and Energetic

Technologies of the Siberian Branch of the RAS

Biysk, Russian Federation

Received 14.05.2026, received in revised form 17.08.2026, accepted 27.08.2026

Abstract. In the present work, the synthesis of a novel compound, 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane, has been accomplished for the first time. The synthesis was carried out by acylation of tetraacetylhexaazaisowurtzitane with N-phthalimidoacetic acid chloride in acetonitrile, followed by recrystallization from dichloroethane, giving a yield of 68.6 % and a purity of 99.2 % according to HPLC data. The structure of the compound was confirmed by IR and NMR (¹H, ¹³C) spectroscopy, and its composition was verified by elemental analysis. The spectral data unambiguously indicate complete acylation of the nitrogen atoms at positions 4 and 10 of the polycyclic framework and the absence of impurities from unreacted hydroxy or amino groups. The solubility of the compound in a wide range of solvents was studied. The obtained results expand the range of tetraacetylhexaazaisowurtzitane derivatives and open up prospects for subsequent pharmacological screening.

Keywords: glycine, phthalimidoacetic acid, hexaazaisowurtzitane, acylation.

Acknowledgements. This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under project no. 124021200030–7 (FUFЕ-2024–0011) using equipment provided by the Biysk Regional Center for Shared Use of Scientific Equipment of the SB RAS (IPCET SB RAS, Biysk).

Citation: Balakhnina M. V., Balakhnin Yu. A., Kulagina D. A., Sysolyatin S. V. Synthesis of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 478–485. EDN: RFBBBBN



© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: mari.gultikova@mail.ru

Синтез 4,10-ди(2-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)ацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана

М. В. Балахнина, Ю. А. Балахнин,

Д. А. Кулагина, С. В. Сысолятин

Институт проблем

химико-энергетических технологий РАН

Российская Федерация, Бийск

Аннотация. В настоящей работе впервые осуществлен синтез нового соединения 4,10-ди(2-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)ацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана. Синтезировано путем ацилирования тетраацетилгексаазаизовюрцитана хлорангидридом N-фталимидоуксусной кислоты в среде ацетонитрила с последующей перекристаллизацией из дихлорэтана, что обеспечило выход 68,6 % и чистоту 99,2 % по данным ВЭЖХ. Строение соединения подтверждено методами ИК- и ЯМР- (¹H, ¹³C) спектроскопии, а состав – элементным анализом. Спектральные данные однозначно свидетельствуют о полном ацилировании атомов азота в положениях 4 и 10 полициклического каркаса и отсутствии примесей непрореагировавших гидроксид- или аминогрупп. Изучена растворимость соединения в широком круге растворителей. Полученные результаты расширяют номенклатуру производных тетраацетилгексаазаизовюрцитана и открывают перспективы для последующего фармакологического скрининга.

Ключевые слова: глицин, фталимидоуксусная кислота, гексаазаизовюрцитан, ацилирование.

Благодарности. Данное исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 124021200030–7 (FUFЕ-2024–0011) с использованием оборудования, предоставленного Бийским региональным центром коллективного пользования научным оборудованием СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, Бийск).

Цитирование: Балахнина М. В., Балахнин Ю. А., Кулагина Д. А., Сысолятин С. В. Синтез 4,10-ди(2-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)ацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекана. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 478–485. EDN: RFBBDN

Introduction

In recent years, there has been growing interest among researchers in tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW) derivatives. Initially, this class of polynitrogen heterocycles was considered primarily as a precursor for high-energy-density materials (HEDMs) [1]. At the same time, Lin et al. [2] demonstrated for the first time in 2003 that hexaazaisowurtzitane derivatives were potent reversible inhibitors of acetyl- and butyrylcholinesterase, which are targets for the treatment of Alzheimer's disease. Concurrently, Bhushan et al. [3] were the first to study the biotransformation of hexaazaisowurtzitane nitro derivatives

by nitroreductase from *Escherichia coli* and revealed the formation of toxic products, implicitly indicating the metabolic activity of these compounds in biological systems.

Recent literature has shown [4] that TAIW derivatives possess a broad spectrum of pharmacological activity, including analgesic, anti-inflammatory, and anticonvulsant effects. Furthermore, the drug Tiowurtzine has already been designed from TAIW, which proved to be a highly efficacious non-narcotic analgesic in preclinical studies [5].

Meanwhile, phthalimidoacetic acid (PIA) is drawing the attention of researchers as a promising structural moiety for the design of biologically active molecules. PIA exhibits pronounced antibacterial [6], antifungal [7], and anti-inflammatory [8] activity because it structurally contains the cyclic imide, which acts simultaneously as a hydrogen bond donor and acceptor and is capable of effectively interacting with biological target sites.

Thus, combining the two functionally significant moieties into a single molecule will not only expand the range of organic compounds, but also makes the resultant compound a promising candidate for further pharmacological studies. This study reports the synthesis of a new compound, 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane.

Results and Discussion

The synthesis of target compound V, 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane, was carried out according to the scheme shown in Fig. 1. N-phthalylglycine II was synthesized by the reported procedure [9] through a reaction between phthalic anhydride I and aminoacetic acid. The reaction mixture was heated in an oil bath at 180–185 °C until water evolution ceased and the melt solidified (about 30 min). The resulting product was recrystallized from water at a ratio of 1:3, filtered, washed with small portions of cold water several times, and air-dried. The yield of the target compound was 85 % (literature: 82–94 %) as white crystals. Mp: 188–191 °C.

Compound III was synthesized via the reported procedure [10] by dissolving compound II and phosphorus pentachloride in dry benzene until completely dissolved (approximately 5 min). After 2 h heating and subsequent evaporation on a rotary evaporator, a cream-colored precipitate was then isolated in a 94 % yield (literature: 81 %). The heating time was found to be crucial at this step because an increase in reaction time leads to excessive formation of byproducts and to a corresponding decrease in the yield of the key compound. In addition, unlike the procedure described in the literature, the present study omits the step of recrystallizing the dry residue from mixed benzene/petroleum ether. This simplification of the synthetic method was made possible through the use of acetonitrile as the solvent in the subsequent synthesis step, which quantitatively dissolves the formed chloranhydride without affecting the accompanying impurities.

Target compound V was then obtained by reacting N-phthalimideacetic acid anhydride III with TAIW IV in acetonitrile when heated. It is important to underscore that the reaction mixture becomes completely clear in as little as 10 min of reflux, and a white precipitate of the target product begins to settle out of solution after 45 min, with a purity of 86.7 % as determined by HPLC. To increase the purity, the obtained new compound was recrystallized from dichloroethane at a volume ratio of 1:1. The yield of the purified product was 68.6 %, with mp: 365–368 °C. The solubility of the

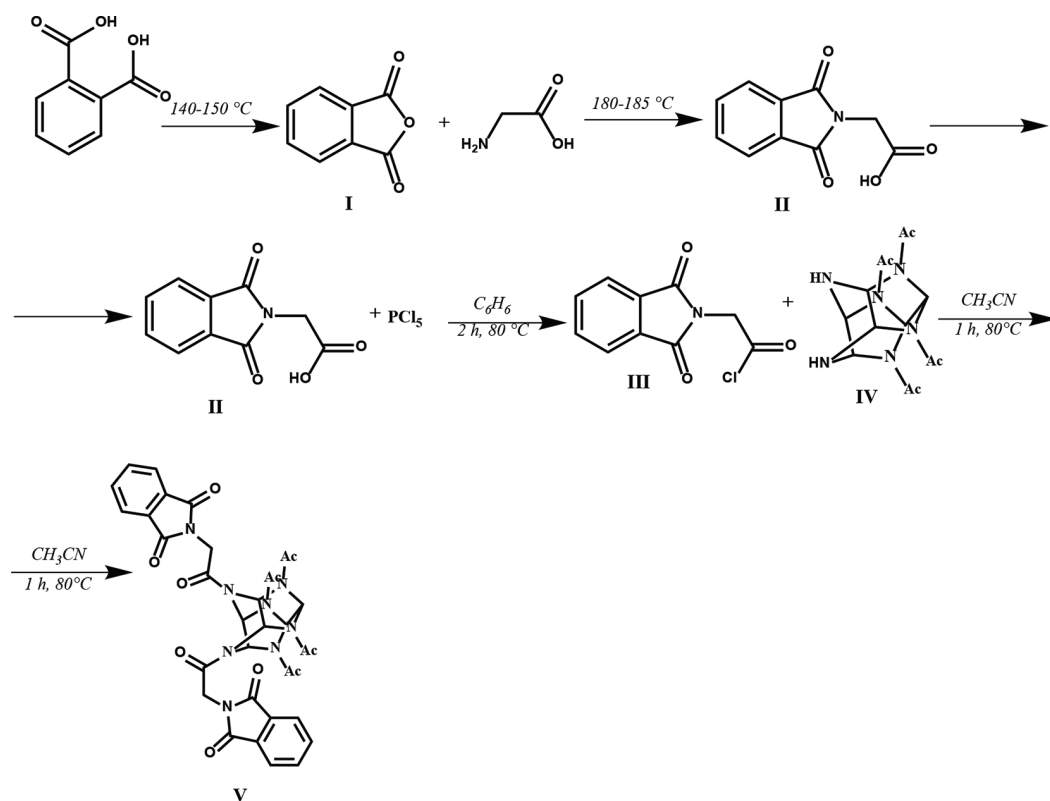


Fig. 1. Reaction scheme for the synthesis of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane

newly synthesized compound was also examined. In accordance with [11], the compound was found to be slightly soluble in water, methanol, ethanol, isopropanol, 10 % hydrochloric acid, chloroform, and DMSO. It becomes slightly soluble in acetic acid when heated and is readily soluble in DMF at room temperature. At the same time, the compound is practically insoluble in benzene, toluene, petroleum and diethyl ethers.

The structure of the new compound was confirmed by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy. The interpretation of the IR spectrum is fully consistent with the proposed structure of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane (Fig. 2). Absorption bands of the imide and amide carbonyl groups are clearly recorded in this spectrum. There are no broad absorption bands near 3500–3200 cm⁻¹, which allows us to rule out the presence of primary and secondary amino groups, as well as hydroxyl moieties.

The ¹H and ¹³C NMR data corroborate complete progression of the acylation reaction. The ¹H spectrum (Fig. 3) shows no additional signals near 3.5–4.5 ppm characteristic of unreacted –CH₂OH or –OH groups, and it can therefore be affirmed that the acylation was complete and the target product contained no impurities. The final stage of the structural analysis of the new compound was the analysis of the ¹³C NMR spectrum (Fig. 4), in which signals are completely absent in the 50–90 ppm range where carbon atoms with C–OH or CH₂–OH are located, proving their absence in the structure of the newly synthesized compound.

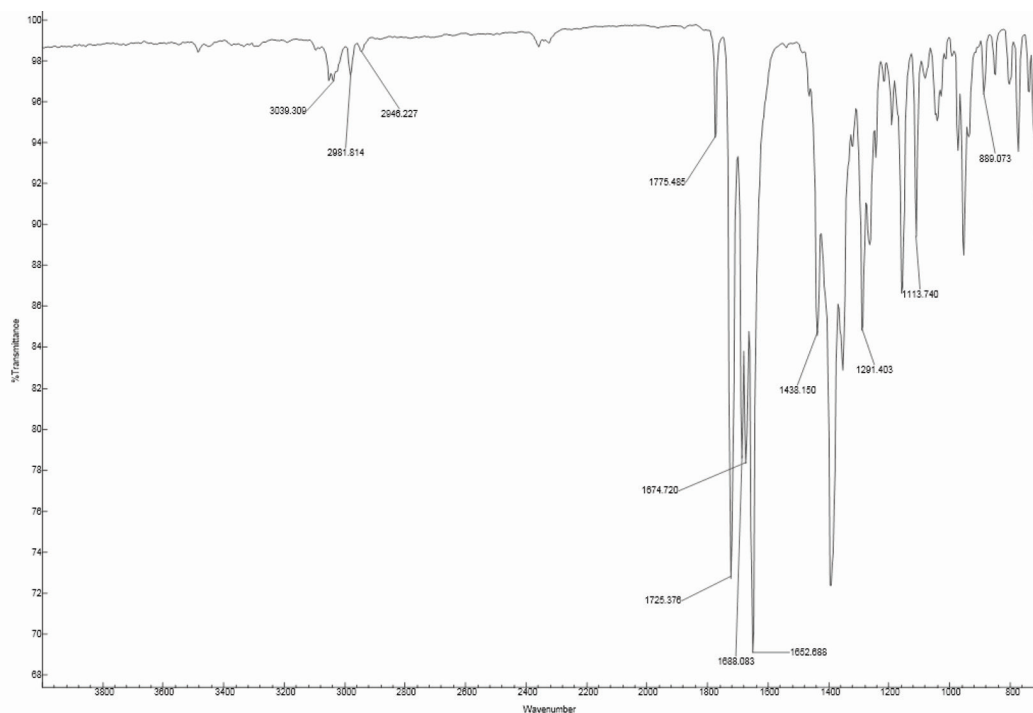


Fig. 2. IR spectrum of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane

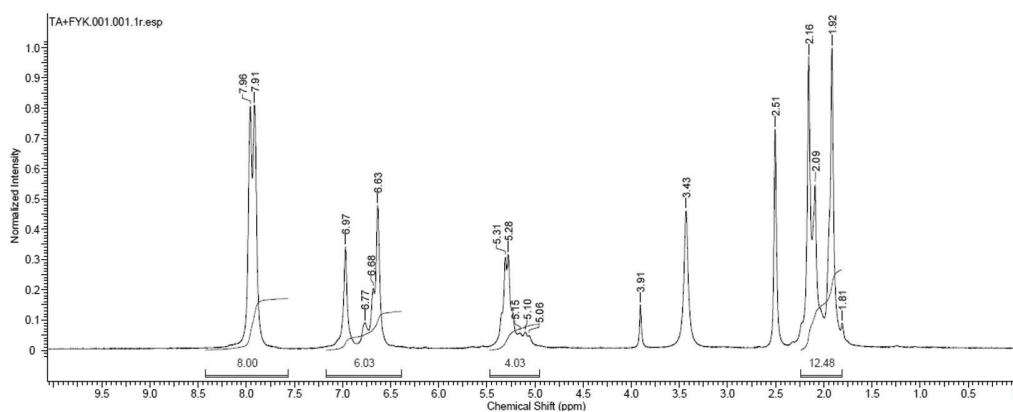


Fig. 3. ¹H NMR spectrum of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane

Thus, the set of obtained characteristics indicates that both reactive sites of the hexaazaisowurtzitane cage have reacted completely and that the target product contains no traces of the initial amino- or hydroxy-containing impurities.

Experimental

NMR spectra were taken at room temperature on a Bruker AV-400 spectrometer operating at 400.13 MHz (¹H) and 100 MHz (¹³C). The chemical shift is given in ppm, and the spin-spin coupling

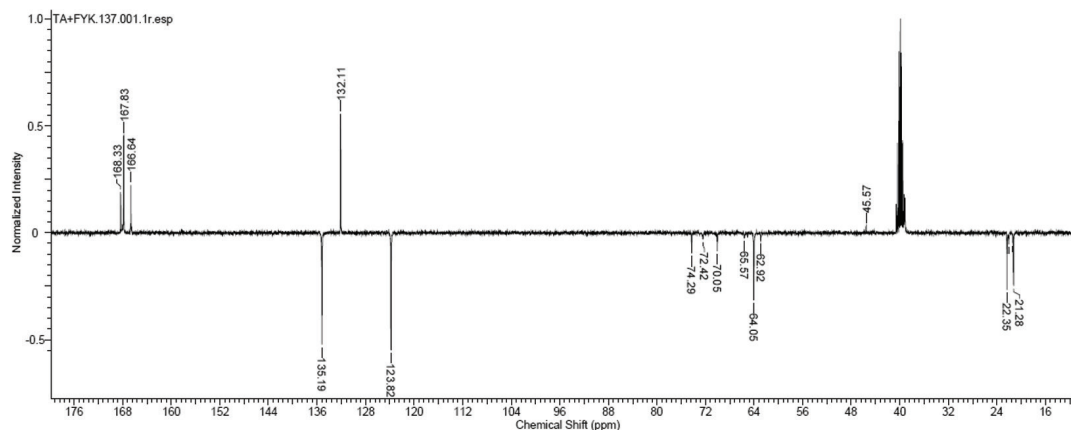


Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane

(J) is given in Hz. The following abbreviations are used to denote multiplet types: s – singlet, m – multiplet, d – doublet. The IR spectrum was acquired on an Infracum FT-801 instrument. The melting point was measured on a Stuart SMP30 instrument. Elemental analysis was performed using a Flash EA 1112 instrument.

HPLC analysis was performed using an Agilent 1260 system (2.1 × 12.5 mm pre-column; sorbent Zorbax Bonus RP, particle size 5 μm ; 3.0 × 150 mm column, stationary phase Zorbax Bonus RP, particle size 5 μm ; UV detector ($\lambda = 210 \text{ nm}$)). The analysis was performed using gradient elution: 0.35 $\mu\text{L}/\text{min}$ flow rate, 2 μL sample volume; eluent A: 0.2 % orthophosphoric acid solution and eluent B: acetonitrile. Total analysis time: 40 min. Table 1 outlines the HPLC analysis conditions used in this study.

Table 1. HPLC analysis method

Таблица 1. Метод ВЭЖХ анализа

Время, мин	А, %	Б, %
0	95	5
5	95	5
15	80	20
20	70	30
30	50	50
35	95	5

Synthesis of 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane

2,4,6,8,10,12-Hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane (38 mmol, 13 g) was put into a 250 mL round-bottom flask and dissolved in dry acetonitrile (100 mL). N-phthalimidoacetic chlorohydrate (84 mmol, 18.7 g) was added with stirring. The solution was refluxed with stirring for 40 min, cooled, and collected by filtration. It was then recrystallized from dichloroethane in a 1:1 ratio and dried in a desiccator for a few days. The purified compound was obtained as white crystals weighing 18.6 g (68.6 % of the theoretical yield).

Purity: 99.2 % (HPLC); mp: 365.0–368.0 °C. Calcd, %: C 41.46; H 36.58; N 9.76; O 12.20; found, %: C 41.39; H 36.58; N 9.72. IR, ν/cm^{-1} : 3039, 2981, 2946, 1775, 1725, 1688, 1674, 1652, 1439, 1288, 1113, 888. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ , ppm): 1.81–2.16 (m, 12H, CH₃CO), 5.06–5.31 (m, 4H, CH₂), 6.63–6.97 (m, 6H, CH), 7.91–7.96 (d, 8H, CH). ¹³C NMR (DMSO-d₆, δ , ppm): 21.28, 22.35 (C, CH₃, CH₃CO); 45.57 (C, CH₂); 62.92, 64.05, 65.57, 70.05, 72.42, 74.29 (C, CH); 123.82, 135.19 (C, CH); 132.11 (C); 166.63, 167.81, 168.32 (C, CH₃CO).

Conclusion

A new heterocyclic compound, 4,10-di(2-(1,3-dioxoisindolin-2-yl)acetyl)-2,6,8,12-tetraacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]dodecane, has been synthesized for the first time. An optimized synthetic approach is proposed involving the N-acylation of the hexaazaisowurtzitane cage with N-phthalimidoacetic chloranhydride in acetonitrile as the key stage, which eliminated the need for additional purification of intermediate chloranhydride and yielded 68.6 % of the target product with a purity of over 99 %. The structure of the compound was confirmed by a combination of physicochemical analytical methods (IR, ¹H, and ¹³C NMR spectroscopy, elemental analysis). Detailed analysis of the spectral data indicates that both N atoms at positions 4 and 10 are completely acylated in TAIW and byproducts of incomplete substitution are absent. The solubility of the compound in a range of organic solvents was determined.

To sum up, the results of this work significantly contribute to the chemistry of polynitrogen heterocycles, expand the nomenclature of functionalized TAIW derivatives, and make the newly synthesized compound a promising candidate for further pharmacological screening.

Список литературы / References

- [1] Sun C.H., Zhao X.Q. Amine-aldehyde condensation reaction of tetraacetylhexaazaisowurtzitane. *Chinese Journal of Energetic Materials* 2008. Vol. 16(6), P. 669–675.
- [2] Lin G., Tsai H.-J., Tsai Y.-H. Cage amines as the stopper inhibitors of cholinesterases. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 2003. Vol. 13, P. 2887–2890.
- [3] Brushan B., Halazs A., Hawari J. Nitroreductase catalyzed biotransformation of CL-20. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 2004. Vol. 322, P. 271–276.
- [4] Kulagina D.A., Sysolyatin S.V., Krylova S.G., Kiseleva E.A., Povetyeva T.A., Zueva E.P., Eremina V.V., Alekseeva N.A., Stokova S.V., Suslov N.I., Zhdanov V.V. Biological activity of hexaazaisowurtzitane derivatives. *Molecules* 2023. Vol. 28(24), P. 8084.
- [5] Еремина В.В., Кулагина Д.А., Крылова С.Г., Киселева Е.А., Поветьева Т.Н., Зуева Е.П., Суслов Н.И., Амосова Е.Н., Разина Т.Г., Рыбалкина О.Ю. и др. Синтез и биологическая активность

4-(3,4-дибромтиофенкарбонил)-2,6,8,10,12-пентаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана- нового ненаркотического анальгетика из класса гексаазаизовюрцитанов. *Химико-фармацевтический журнал* 2023. Т. 57(1), С. 13–18. [Eremina V.V., Kulagina D.A., Krylova S.G., Kiseleva E.A., Povetyeva T.N., Zueva E.P., Suslov N.I., Amosova E.N., Razina T.G., Rybalkina O.Y. et al. Synthesis and biological activity of 4-(3,4-dibromothiophenecarbonyl)-2,6,8,10,12-pentaacetyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane: a new non-narcotic analgesic of the hexaazaisowurtzitane class. *Russian Journal of Pharmaceutical Chemistry* 2023. Vol. 57(1), P. 13–18. (In Russ.)]

[6] Khan S.W., Rashid H.U., Nayab S., Husna, Khan M., Rasheed L. Synthesis, in vitro, and in silico studies of imide derivatives of phthalic anhydride as potential antimicrobial agents. *Computational Biology and Chemistry* 2025. Vol. 119, P. 108565.

[7] Pan L., Li X., Gong C., Jin H., Qin B. Synthesis of N-substituted phthalimides and their antifungal activity against *Alternaria solani* and *Botrytis cinerea*. *Microbial Pathogenesis* 2016. Vol. 95, P. 186–192.

[8] Martinez H.M.H., Barragan E., Marichev K.O., Chavez-Flores D., Bugarin A. Phthalimides as anti-inflammatory agents. *Future Medicinal Chemistry* 2024. Vol. 17(1), P. 125–142.

[9] Мнджоян А. Л. Синтезы гетероциклических соединений. АН Армянской СССР Ереван, Вып. 4, 1959. 105 с. [Mnjoyan A. L. Synthesis of heterocyclic compounds. Academy of Sciences of the Armenian SSR, Yerevan, Issue 4, 1959. 105 p. (In Russ.)]

[10] Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. Под ред. Шемякина М. М. М: Мир, 1965. 817 с. [Greenstein J.P., Winitz M. Chemistry of amino acids and peptides. Under Ed. Shemyakin M. M. Moscow: Mir, 1965. 817 p. (In Russ.)]

[11] ОФС.1.2.1.0005. Растворимость: общая фармакопейная статья. 15-е изд., М., 2023. 1122 с. [OFS.1.2.1.0005. Solubility: General Pharmacopoeia Monograph. 15th edition, Moscow, 2023. 1122 p. (In Russ.)]

EDN: XGORAR

УДК 633.51

Understanding the Effect of Extraction Solvents in the Bioactive Components and Biological Characteristics of Cotton *Gossypium arboreum* L. Leaf and Seed Extract

Ilias Baba arbi^{a, b}, Oumlkheir Rahim^{b, c},
Yasmina Khane^{b*}, Fares Fenniche^b,
Adamou Youcef^b, Abdelhakim Lakhdari^b,
Abdelhalim Zoukel^d, Salim Albukhaty^e.

^aUniversity Kasdi Merbah
Ouargla, Algeria

^bUniversity of Ghardaia
Ghardaia, Algeria

^cScientific and Technical Research Center
in Physico-Chemical Analysis (CRAPC)
Ouargla, Algeria

^dPlatform of Physico-Chemical Analysis
(PTAPC–Laghouat-CRAPC),
Laghouat, Algeria

^eDepartment of Medical Laboratory, University of Manara,
College of Health and Medical Technologies
Maysan, Iraq

Received 03.03.2026, received in revised form 13.06.2026, accepted 28.08.2026

Abstract. This study examined the qualitative and quantitative phytochemical constituents of *Gossypium arboreum* L. (*G. arboreum*) leaf and seed extracts and their effects on phytochemical levels, in vitro antioxidant activities, and antimicrobial properties using petroleum ether, chloroform, ethyl acetate, and butanol solvent. GC–MS analysis identified *G. arboreum* leaf and seed extract constituents, DPPH assays assessed antioxidant potential, and solid agar medium diffusion assessed antimicrobial activity. This study compares phytochemical and biological properties of *G. arboreum* leaf and seed extracts from different solvents. Leaf extracts had more flavonoids and tannins than seeds, but both had many secondary metabolites. The distribution of bioactive substances such as gossypol, quercetin, proanthocyanidins, linoleic acid, and α -tocopherol varied by solvent when measured using GC–MS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: yasminekhane@yahoo.fr; khane.yasmina@univ-ghardaia.edu.dz

This phytochemical is biologically active. In DPPH tests, seed extracts performed worse than leaf. The n-butanol leaf extract had the highest activity (IC 50 ~1.20 µg AAE/mL) due to its high condensed tannin and ellagic acid concentration, followed by the ethyl acetate fraction. This structure-activity relationship shows polyphenols' antioxidant power. Significant strain-dependent antibacterial assays inhibited *S. aureus* and *E. coli* and *P. aeruginosa*. Chloroform and ethyl acetate extracts were broad-spectrum due to flavonoids and gossy. All extracts were inactive against *C. albicans*.

Keywords: *Gossypium arboreum* L., Solvent, Phytochemical screening, GC–MS, Antioxidant activity, Antibacterial activity.

Citation: Baba arbi I., Rahim O., Khane Ya., Fenniche F., Youcef A., Lakhdari A., Zoukel A., Albukhaty S. Understanding the Effect of Extraction Solvents in the Bioactive Components and Biological Characteristics of Cotton *Gossypium arboreum* L. Leaf and Seed Extract. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 486–503. EDN: XGORAR



Изучение влияния экстракционных растворителей на биоактивные компоненты и биологические характеристики экстракта листьев и семян хлопчатника *Gossypium arboreum* L.

И. Баба арби^{а, б}, У. Рахим^{б, в},
Я. Хане^{б*}, Ф. Феннише^б, А. Юсеф^б,
А. Лахдари^б, А. Зукель^г, С. Альбухати^д

^аУниверситет Касди Мерба,
Уаргла, Алжир

^бУниверситет Гардау
Гардая, Алжир

^вНаучно-технический исследовательский центр
физико-химического анализа (CRAPC)
Уаргла, Алжир

^гПлатформа физико-химического анализа
(PTAPC–Laghouat-CRAPC)

Лагуат, Алжир

^дУниверситет Манара, Колледж медицинских
и оздоровительных технологий
Майсан, Ирак

Аннотация. В данном исследовании изучен качественный и количественный фитохимический состав экстрактов листьев и семян *Gossypium arboreum* L. (*G. arboreum*), а также их влияние на содержание биологически активных веществ, антиоксидантную активность *in vitro*

и антимикробные свойства с использованием петroleйного эфира, хлороформа, этилацетата и бутанола в качестве экстрагентов. Для идентификации компонентов экстрактов применяли ГХ–МС, для оценки антиоксидантного потенциала – DPPH-тест, а для определения антимикробной активности – метод диффузии в твёрдую агаровую среду. Проведено сравнение фитохимических и биологических характеристик экстрактов из листьев и семян, полученных разными растворителями. Установлено, что экстракты листьев содержали больше флавоноидов и танинов, чем семенные, однако в обоих случаях присутствовало значительное количество вторичных метаболитов. Распределение биологически активных соединений (госсипол, кверцетин, проантоцианидины, линолевая кислота и α -токоферол) варьировало в зависимости от типа растворителя, что подтверждено данными ГХ–МС. Все обнаруженные фитохимические вещества проявляли биологическую активность. В DPPH-тесте экстракты из семян уступали по эффективности листовым. Наибольшую активность продемонстрировал н-бутанольный экстракт листьев (IC 50 ~ 1,20 мкг экв. аскорбиновой кислоты/мл), что обусловлено высоким содержанием конденсированных танинов и эллаговой кислоты; несколько меньшую активность показала этилацетатная фракция. Эта зависимость структуры от активности демонстрирует антиоксидантную активность полифенолов. При тестировании антибактериальной активности наблюдалось выраженное, зависящее от штамма, ингибирование роста *S. aureus*, *E. coli* и *P. aeruginosa*. Экстракты, приготовленные на хлороформе и этилацетате, проявляли широкий спектр действия, что, вероятно, связано с присутствием флавоноидов и госсипола. Все исследованные экстракты не проявляли активности в отношении *C. albicans*.

Ключевые слова: *Gossypium arboreum* L., растворитель, фитохимический скрининг, ГХ–МС, антиоксидантная активность, антибактериальная активность.

Цитирование: Баба арби И., Рахим У., Хане Я., Феннише Ф., Юсеф А., Лахдари А., Зукель А., Альбухати С. Изучение влияния экстракционных растворителей на биоактивные компоненты и биологические характеристики экстракта листьев и семян хлопчатника *Gossypium arboreum* L. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 486–503. EDN: XGORAR

General Introduction

Throughout history, humans have used natural plants from their environment to treat many maladies [1, 2]. Due to their beneficial properties and role as reservoirs of natural chemical components such polyphenols, alkaloids, coumarins, phenolic acids, tannins, terpenes, and flavonoids, they have significant biological potential [3]. These chemicals have antioxidant, anticancer, antibacterial, antiviral, pharmacological, and therapeutic effects [4, 5]. Research mostly concentrates on identifying methods to access and extract secondary metabolites from plant materials. Water, acetone, methanol, ethanol, or their combinations are among the several extraction solvents employed due to the presence of phenolic families with varied chemical structures and polarities. Nonetheless, due to the variability of solvents across different plant matrices, no universal solvent can be considered standard, despite comprehensive research on polyphenol extraction [6].

The genus *Gossypium* spp., referred to as cotton, is an annual herb in the Malvaceae family, originating from the Arabic term “goz” [7]. this crop is the most economically significant globally and is grown in many regions for fiber and oilseed production [8]. *Gossypium* include roughly 59 species

globally, predominantly located in arid to semi-arid tropical and subtropical areas. The predominant cultivated cotton species are the two diploids from Africa and Asia, *G. herbaceum* L. and *G. arboreum* L., and the two tetraploids from the Americas, *G. hirsutum* L. and *G. barbadense* L. [9, 10].

Cotton is categorized as a medicinal plant owing to the presence of bioactive chemicals that confer antibacterial and therapeutic advantages in traditional medicine. The distribution of these chemicals differs throughout various plant regions, affecting their characteristics and functions [11]. Cotton extracts possess a complex chemical makeup, comprising terpenes, monoterpenes, sesquiterpenes, triterpenes, phenols, flavonoids, phenolic acids, tannins, phlorotannins, coumarins, alkaloids, fatty acids, carbohydrates, and proteins [11–15]. These chemicals substantially influence the biological activities of cotton [16, 17]. Cotton plants produce several metabolites and defensive chemicals, including the sesquiterpene aldehyde gossypol, the flavonoids gossypetin and gossypin, and the trisaccharide gossypose [18–21]. These metabolites demonstrate pharmacological actions, including gossypol's inhibitory effects on breast cancer [22], ovarian cancer [23], and prostate cancer [24]. Gossypose exhibits immunomodulatory actions [25], whilst gossypin demonstrates bactericidal properties [26].

The decoction and infusion of *G. arboreum* leaves are conventionally employed for treating boils, catarrh, pneumonia, ulcers, and sore throat [27–31]. Cotton species demonstrate antibacterial properties against protozoa, Gram-negative and Gram-positive bacteria, fungus, and viruses. The leaves are the most often utilized plant parts, with methanolic extracts being the most prevalent [32]. The *G. arboreum* has been utilized in the treatment of protozoan and bacterial infections [32]. *G. arboreum*, commonly referred to as Asiatic cotton, originates from approximately 2300 BC [33]. This diploid cotton species possesses an A-genome, often reaching heights of 2–3 meters, and exhibits a tree-like morphology characterized by elongated branches. The flowers are yellow with a violet patch that eventually transforms entirely to red or violet [34]. *G. arboreum* is extensively utilized in traditional African medicine. Its root is regarded as emmenagogic and stimulates uterine contractions. In Ghana and Nigeria, root extract or bark is utilized for its abortifacient effects, while seed extracts are employed to alleviate headaches [7], intermittent fevers, diarrhea, and indigestion. The leaves have antibacterial and antifungal qualities and are used as a remedy for colds and bronchitis [35].

Cottonseed constitutes the second most economically significant component of this crop, following fiber. It comprises a kernel (50–55 % of its weight) encased in a dark brown or black shell (40–45 % of its weight) [36]. Upon maturation, the seed consists of glycerides, proteins, sugars, pectocellulose, diverse colors, minerals, and water. Cottonseed oil is devoid of cholesterol, rendering it advantageous for reducing cholesterol levels [37]. It comprises saturated fatty acids (palmitic, stearic, myristic) and unsaturated fatty acids (oleic, linoleic, linolenic), rendering it a cardioprotective oil [38]. Linoleic acid supplies vital mono- and polyunsaturated fats, hence diminishing the risk of cardiovascular illnesses. Cottonseed oil is abundant in vitamin E, which is crucial for cellular metabolism and is thought to possess anti-aging properties. This vitamin may also aid in the prevention of diseases like as cardiovascular disorders, cancer, cataracts, and diabetes [39]. Although *Gossypium* species have been extensively studied worldwide, no study has examined the phytochemical profile and biological activity of the Algerian ecotype of *G. arboreum* L. However, North African studies are few, and the impact of local agro-climatic variables on secondary metabolite production in this ecotype is unknown. *G. arboreum* is utilised in Algerian folk medicine to treat respiratory and gastrointestinal issues, therefore studying its chemical composition and biological activity is crucial for ethnopharmacological validation. This is

the first systematic study of the Algerian *G. arboreum* ecotype to combine phytochemical screening, GC–MS profiling, and biological activity assessment. This work is the first to profile this regionally adapted variety's phytochemicals and antioxidants and assess how extraction solvents affect bioactive compound recovery and biological activity. This study analyses the chemical variety of this understudied ecotype and lays the groundwork for its use in local nutraceutical and medicinal applications.

2. Materials and Methods

2.1. Reactive and Reagents

The ethanol and n-butanol used in this study were obtained from Fisher Chemical. Deionized water, petroleum ether, chloroform, and ethyl acetate were provided by Sigma-Aldrich. Both liquid and solid mediums for cultivating bacteria and fungi, specifically Muller-Hinton and Sabouraud Broth and Agar, were acquired from Sigma-Aldrich. All the chemical products used for analytical purposes were used without further purification.

2.2. Plant Collection

Fresh leaves and shells from a mature *G. arboreum* tree were collected from a local plantation in the Touggourt region (Wilaya of Ouargla) in southeastern Algeria in February 2021, following authentication and taxonomic confirmation based on morphology and a voucher specimen deposited by Mr. Halis Youcef, a researcher at the Centre for Scientific and Technical Research in Arid Areas in Touggourt. The collecting of plant material was conducted manually at waist height in the early morning to ensure the freshness of the leaves and seeds. The harvested leaves and grains were meticulously cleaned, segregated, and desiccated at ambient temperature and shielded from light for a duration of 15 days. The samples were subsequently weighed, coarsely processed with a RETSCH SM 100 grinder, sieved to 2mm, and then collected in clean bags. The leaves and seeds were chosen for phytochemical and antimicrobial evaluation.

2.3. Extraction Processes

Dried and powdered plant material (50 g) was macerated in 70:30 ethanol-water for 3 days at room temperature, with solvent renewal every 36 hours. The hydroalcoholic extract was filtered, concentrated under vacuum, and diluted with distilled water. The resulting aqueous solution was sequentially partitioned with petroleum ether (40–60 °C), chloroform, ethyl acetate, and n-butanol (three extractions each, except ethyl acetate which was performed once) to obtain fractions of increasing polarity. All organic fractions were evaporated to dryness under reduced pressure and stored at –18 °C for subsequent biological assays.

2.4. Gas chromatography/mass spectrometry analysis GC–MS

An Agilent 5975C quadrupole mass spectrometer and autosampler were used. Our study used a 30 m × 0.25 mm Hewlett Packard HP-5MS ultra inert silica capillary column with a 0.25 µm film thickness. Helium carrier gas at 1 mL/min. Mean velocity was 26 cm/s, and initial pressure was 13 psi. HP-5MS used (5 %-phenyl)-methylpolysiloxane stationary phase. The ion source and quadrupole temperatures were 250 °C and 150 °C, respectively, for the 32–500 amu mass acquisition scan. A 1 % (w/v) solution was diluted methodically with solvent. The diluted solution was carefully pipetted into a 2 mL microcentrifuge

tube using a 20 mL pipette. The liquid was carefully blended and filtered before entering a GCMS vial. Received three copies. First, 80 °C was maintained for 2 minutes. Heat was increased by 5 °C per minute until 240 °C was reached and maintained for 5 minutes. The temperature was raised 3 °C per minute to 300 °C and maintained for 5 minutes. The finish took 64 minutes. The compounds were identified by NIST 2008 mass spectrum database analysis of TIC and mass chromatogram peaks.

2.5. Biological Activity:

2.5.1. Evaluation of Antioxidant Activity Using the DPPH Method

The DPPH radical scavenging activity was assessed using the DPPH technique. Various strengths of the extract for testing were produced in methanol within a total amount of 1 mL. Subsequently, 2 mL of 0.1 mM DPPH solution was introduced. Following vigorous agitation, the mixture was incubated in darkness at ambient temperature for one hour. The absorbance was subsequently quantified at 515 nm with a UV-visible spectrophotometer. A control solution comprising 1 mL of methanol and 2 mL of DPPH solution was concurrently produced and utilized as the analytical blank. The radical scavenging activity was quantified as the percentage of inhibition (%I) determined using the subsequent formula:

$$\%I = \frac{Abs_0 - Abs_1}{Abs_0} \times 100$$

Where:

- **Abs₀**: absorbance of the analytical blank.
- **Abs₁**: absorbance of the solution in the presence of the extract.

The graph demonstrating % inhibition (%I) versus different concentrations of the extract facilitates the assessment of radical scavenging activity or IC₅₀ (Effective Concentration 50 %).

2.5.2. Evaluation of Antibacterial and Antifungal Activity:

We evaluated the in vitro antibacterial and antifungal efficacy of our extracts against several microorganisms, including one Gram-positive bacterium (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923), two Gram-negative bacteria (*Pseudomonas aeruginosa* CIP 22 and *Escherichia coli* ATCC 25922), and one fungus (*Candida albicans*) employing the agar diffusion method.

The three bacterial strains selected to evaluate the antibiotic efficacy of our extract were sourced from the American Type Culture Collection (ATCC). A bacterial suspension with a density corresponding to the McFarland 0.5 standard (10⁶ CFU/mL) is made and subsequently diluted 1:100. Twenty milliliters of MHA agar medium are dispensed into each Petri plate. Two milliliters of inoculum are applied to each plate. Following a 5-minute incubation, the surplus inoculum is eliminated via aspiration. Four sterile filter paper discs, each 6 mm in diameter (bioMérieux), are positioned on the surface of each plate. Two tests are conducted: one disc infused with 20 µl of the extracts, alongside two controls: a negative control utilizing 30 µl of distilled water and the sterile extraction solvent, and a positive control including the antibiotic. The plates are maintained at room temperature for one hour, thereafter inverted, and incubated for 24 hours at 37 °C for bacteria and 30 °C for fungi. Following incubation, the diameter of inhibition is measured in millimeters, including the disc. Each test is conducted thrice over three consecutive experiments.

A typical antibiotic disc (e.g., Gentamicin GEN and Nystatin) serves as a positive control to verify that the test conditions are suitable for bacterial growth and inhibition. A sterile disc infused solely with solvent serves as a negative control to confirm that the detected inhibition zones are not attributable to the solvent itself.

3. Results Section

3.1. Chemical Constituents of the leaves and seeds of *G. arboreum*

The extraction of active principles from these metabolites is a crucial step in their isolation, involving the recovery of phytochemical compounds present in plant material [40] as well as their identification [41]. This process is influenced by various factors such as the chemical nature of the compounds, extraction method, sample size, and the presence of interfering substances [42]. The literature indicates that the extraction method influences both the quantitative and qualitative characteristics of the extracts, with the selection of method primarily determined by the intended application, such as in food or pharmaceuticals [42]. This study utilized the maceration method, a technique frequently applied in traditional medicine.

Table 1 delineated the specific bioactive contents of *G. arboreum* extracts from leaves and seeds, acquired using various solvents, including petroleum ether, butanol, chloroform, and ethyl

Table 1. Bioactive Profiles of petroleum ether, Butanol, Chloroform, and Ethyl Acetate Extracts of *G. arboreum* Leaves and Seeds

Retention Time (min)	Bioactive Constituents	petroleum ether (%)	Butanol (%)	Chloroform (%)	Ethyl Acetate (%)	Molecular Formula (MF)	Molecular Weight (MW)	Class of Compound
Leaves Extract								
10.25	Gossypol	-	3.42	6.12	5.28	C ₃₀ H ₃₀ O ₈	518.55	polyphenolic sesquiterpene dimer
12.10	Quercetin	-	4.88	-	3.92	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	302.23	Flavonoid
12.85	Proanthocyanidins	0.2	8.1	1.0	-	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	594.52	Condensed Tannins
13.40	Palmitic Acid	10.52	-	12.31	-	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	Fatty Acid
15.55	Ellagic Acid	-	5.6	-	2.0	C ₁₄ H ₆ O ₈	302.20	Tannins
16.30	Linalool	2.5	-	3.0	-	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	Monoterpene Alcohol
17.85	β-Sitosterol	3.01	-	4.02	3.11	C ₂₉ H ₅₀ O	414.72	Sterol
18.90	Squalene	6.22	-	8.15	-	C ₃₀ H ₅₀	410.71	Triterpene
20.45	Neophytadiene	1.75	-	-	1.45	C ₂₀ H ₃₈	278.52	Diterpene
21.70	Rutin	-	2.0	-	0.3	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610.52	Glycoside
23.15	Caryophyllene	5.42	-	6.11	5.02	C ₁₅ H ₂₄	204.35	Sesquiterpene
25.30	Cyanidin-3-O-glucoside	4.55	-	3.32	6.11	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁	449.40	Glycoside
26.80	γ-Sitosterol	2.15	-	3.11	1.87	C ₂₉ H ₅₀ O	414.72	Sterol

Table 1. Continued

Retention Time (min)	Bioactive Constituents	petroleum ether (%)	Butanol (%)	Chloroform (%)	Ethyl Acetate (%)	Molecular Formula (MF)	Molecular Weight (MW)	Class of Compound
Seeds extract								
15.05	Gossypol	-	15.0	10.0	12.0	C ₃₀ H ₃₀ O ₈	514.54	polyphenolic sesquiterpene dimer
15.69	Linoleic Acid	20.0	-	-	1.0	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.45	Unsaturated Fatty Acid
18.05	Oleic Acid	18.0	-	-	0.4	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.47	Unsaturated Fatty Acid
19.67	β-Sitosterol	4.0	-	1.0	2.0	C ₂₉ H ₅₀ O	414.72	Sterol
30.50	α-Tocopherol (Vitamin E)	2.5	-	0.6	1.5	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430.71	Isoprenoid Chromanol
31.78	Gossypol Saponins	-	4.2	0.3	2.5	-	-	Glycoside

acetate, along with their corresponding relative abundances. GC–MS analysis was involved to detect the presence or absence of various families of secondary metabolites in the leaves and seeds of *G. arboreum* methanol extract.

The phytochemical analysis using GC–MS analysis reveals a variety of bioactive compounds in the leaf and seed extracts of *G. arboreum*, each possessing distinct chemical characteristics and probable biological roles. The findings indicate the presence of phenolic compounds, flavonoids, fatty acids, tannins, terpenes, sterols, and glycosides. This study investigates the impact of various solvents on the extraction of bioactive compounds from the leaves and seeds of *G. arboreum* cotton, while also evaluating the compositional differences between the leaf and seed. A diverse array of chemicals exists in the cotton leaf and seed extracts, contingent upon the solvent used. Certain chemicals seem to exist in greater amounts in leaf extracts than in seed extracts, and vice versa. This suggests a possible disparity in the chemical makeup between the leaves and the seed.

Table 2 provides a comparative summary of solvent extraction efficiency based on the types of compounds recovered.

The bioactive composition of the plant differs by its anatomical parts. Leaf and seed extracts contain phenolic compounds such as gossypol and ellagic acid. Phenolic compounds enhance plant defenses through their antioxidant and antibacterial properties. The leaves possess moderate levels of quercetin and rutin, which may confer anti-inflammatory and cardiovascular advantages. These compounds serve as potent antioxidants, mitigating oxidative damage. Both extracts contain palmitic, linoleic, and oleic acids, particularly in seeds. Unsaturated fatty acids, such as linoleic and oleic acids, play a role in the regulation of cholesterol levels and inflammation in humans. Proanthocyanidins and ellagic acid, both of which exhibit astringency, are the predominant condensed tannins. These compounds exhibit antibacterial and antiviral properties, enhancing the efficacy of the extract. Leaves contain monoterpenes and sesquiterpenes such as Linalool, Caryophyllene, and Squalene, which possess aromatic properties and have applications in aromatherapy and antimicrobial agents. Phytosterols, such

Table 2. Comparative Summary of Solvent Extraction Efficiency for *G. arboreum* Leaf and Seed Extracts

Solvent	Polarity	Compounds Extracted	Extraction Efficiency	Antioxidant Activity	Antibacterial Activity
Petroleum Ether	Non-polar	Fatty acids (palmitic, linoleic, oleic), terpenes (squalene, linalool, caryophyllene), sterols	High for lipids; no phenolics or flavonoids	Weakest (IC ₅₀ : 7.20 leaf, 5.26 seed)	Limited; zones ≤9 mm
Chloroform	Moderately polar	Gossypol, sterols (β-sitosterol, γ-sitosterol), terpenes (squalene, caryophyllene), palmitic acid	Broad-spectrum for medium-polarity compounds	Moderate (IC ₅₀ : 1.52 leaf, 6.22 seed)	Strong against <i>P. aeruginosa</i> and <i>S. aureus</i>
Ethyl Acetate	Polar aprotic	Gossypol, flavonoids (quercetin), tannins (ellagic acid), glycosides (cyanidin-3-O-glucoside)	Excellent for phenolics and flavonoids	High (IC ₅₀ : 1.22 leaf, 4.08 seed)	Broad-spectrum against Gram-negative and Gram-positive bacteria
n-Butanol	Polar protic	Condensed tannins (proanthocyanidins), glycosides (rutin, gossypol saponins), quercetin	Best for polar phenolics and glycosides	Highest (IC ₅₀ : 1.20 leaf, 9.50 seed)	Strong against <i>P. aeruginosa</i> and <i>S. aureus</i>

as β-Sitosterol and γ-Sitosterol, may reduce blood cholesterol levels due to their structural similarity to cholesterol. Both leaf and seed extracts contain these compounds, demonstrating their nutritional advantages. Cyanidin-3-O-glucoside, Rutin, and Gossypol Saponins enhance antioxidant and anti-cancer properties.

The selection of solvent may markedly affect the chemicals recovered from plant sources and their potential bioactive qualities. This investigation confirms that petroleum ether selectively targets lipids (fatty acids) and some terpenes. Chloroform has an extensive extraction capacity for medium-polarity molecules such as gossypol, sterols, and terpenes. Ethyl Acetate is ideal for substances with intermediate polarity, such as some phenolics, flavonoids, and glycosides. Butanol is specifically suited for the most polar compounds, including some tannins and saponins.

The existence of each bioactive molecule and its associated compounds across various solvent fractions signifies its varying solubility, attributable to distinct derivative forms or interactions with other plant constituents. The same findings were observed by Rahim et al. [7]. Non-polar solvents like hexane selectively extract non-polar molecules, whereas polar solvents such as acetate and butanol can extract a wider range of polar compounds. The polarities of polyphenols range from polar to non-polar, with optimal extraction generally attained through polar solvents. These solvents demonstrate enhanced solvation efficiency owing to interactions, such as hydrogen bonds, between the polar sites of the antioxidant compounds and the solvent, in contrast to non-polar solvents [43]. An effective solvent is characterized by its capacity to enhance extraction efficiency while preserving the structural integrity of target compounds [44]. The results underscore the importance of solvent choice in determining the bioactive characteristics of plant extracts. Multi-solvent extraction is crucial for assessing a plant's pharmacological potential and enhancing the recovery of bioactive compounds, as various solvent

systems selectively target components according to their polarity [44–46]. Human-use applications must employ non-toxic solvents that have “Generally Recognized As Safe” (GRAS) safety profiles, as established by regulatory bodies like the FDA [47]. Efficiency, safety, and economic viability are essential considerations in industrial settings. This generally entails choosing the most cost-effective solvent that meets technical and safety criteria while optimizing extraction efficiency, scalability, and production expenses [48].

3.2. The biological properties

The extraction solvent had a significant impact on the phytochemical content, including total polyphenols, flavonoids, and condensed tannins. Phenols, flavonoids, alkaloids, cardiac glycosides, saponins, terpenoids, steroids, and tannins are acknowledged for their biological and pharmacological effectiveness in addressing various chronic diseases [49]. The biological properties of the extracted compounds can vary depending on their chemical structures and the synergistic or antagonistic effects of the compounds present in the extract.

3.2.1. Solvents extraction effect on antioxidant activity

The free radical scavenging activity of all examined extracts was quantified in IC_{50} values (a lower IC_{50} value signifies more extract efficacy, whilst a higher value denotes reduced extract activity) in mg ascorbic acid equivalent/mL. The outcomes of the several evaluated extracts are encapsulated in the histogram (Fig. 1):

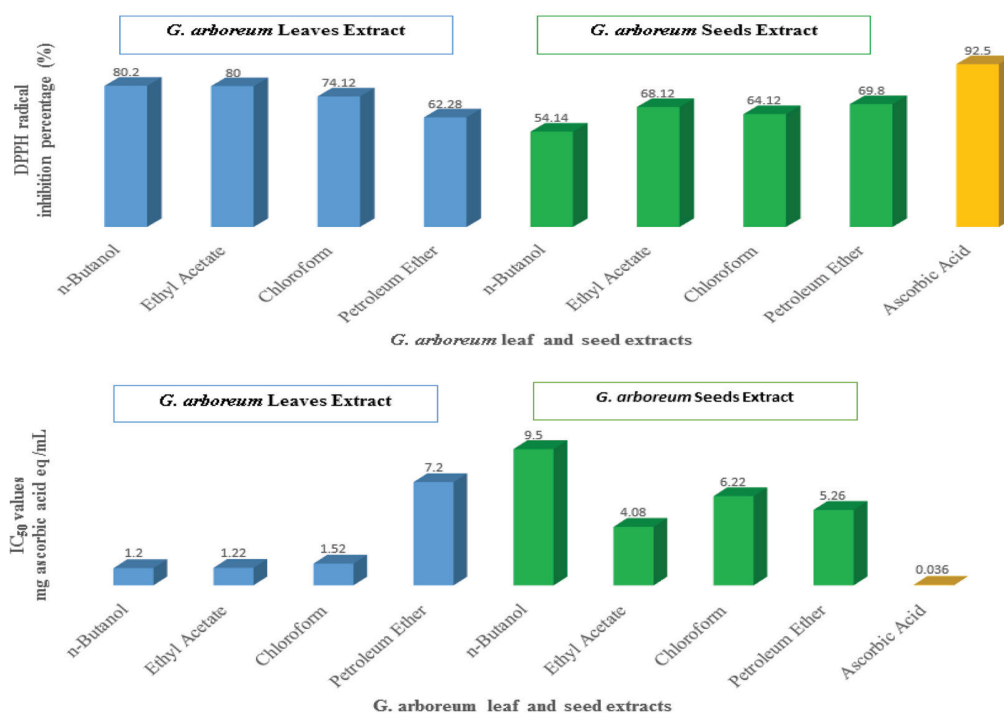


Fig 1. Histogram of DPPH radical inhibition percentage and IC_{50} values of the tested samples in mg ascorbic acid eq /mL

All extracts exhibited antioxidant activity that was concentration-dependent, indicative of authentic radical scavenging behaviour. The study demonstrates a distinct structure-activity relationship, clearly associating phytochemical composition with observed efficacy. The DPPH[•] free radical scavenging capacity of the leaf extract is rated according to the IC₅₀ as follows: n-Butanol (IC₅₀: ~1.20) > Ethyl Acetate (IC₅₀: 1.22) > Chloroform (IC₅₀: 1.52) > Petroleum Ether (IC₅₀: 7.20) n-Butanol: This was the most powerful extract. Its enhanced efficacy (lowest IC₅₀) is attributable to its elevated concentration of strong condensed tannins and ellagic acid, which are distinguished for their remarkable hydrogen-donating capacity. Ethyl Acetate demonstrated exceptional, nearly equivalent potency to n-butanol. This extract contains a variety of flavonoids (Quercetin, Cyanidin-glucoside, Rutin) and phenolics (Gossypol) that function synergistically. Chloroform: Efficacious activity principally attributed to its elevated Gossypol concentration (6.12 %). Petroleum Ether: The least effective extract, as it lacks substantial phenolic antioxidants, containing only minor antioxidant terpenes and lipids. The antioxidant properties of seed extracts concerning various employed solvents were as follows: Ethyl Acetate (IC₅₀: 4.08) has greater efficacy than Petroleum Ether (IC 50: 5.26), which in turn surpasses Chloroform (IC₅₀: 6.22). n-Butanol (IC₅₀: 9.50 mg ascorbic acid equivalent/mL) Ethyl Acetate: The superior seed extract, due to its elevated Gossypol concentration (12.0 %) combined with α -Tocopherol (Vitamin E). n-Butanol: The least potent seed extract, as it comprises solely saponins, which are inferior antioxidants. The antioxidant efficacy study results indicated that pure ascorbic acid exhibited superior antioxidant activity compared to the four extracts, significantly surpassing the efficacy of the complex crude extracts. In accordance with previous findings, *G. arboreum* leaf extracts demonstrated significantly greater antioxidant activity compared to seed extracts. This is proven by their markedly lower IC₅₀ values (e.g., n-Butanol leaf IC₅₀: around 1.20 versus seed extracts ranging from 4.08 to 9.50 mg AAE/mL). This enhanced activity is due to the leaves' more abundant and varied profile of phenolic chemicals, as outlined in the compositional table. The process is heavily reliant on the extraction solvent, which selectively isolates particular classes of chemicals according to their polarity.

The reduction capability is ascertained by a decline in absorbance caused by free radical scavenging agents. Each extract comprises a varied assortment of phytochemical constituents, including phenolic acids, hydrolyzable and condensed tannins, and flavonoids. The efficacy is determined by the chemical structure and hydroxyl group content of the phytochemicals, attributed to their antioxidant properties as free radical scavengers, hydrogen donors, metal chelators, and reducing agents [50].

These results align with the quantitative measurements of flavonoids. Phenols and flavonoids are predominantly accountable for the antioxidant activity in plant extracts [51]. The interaction mechanism between antioxidant chemicals and the DPPH radical is contingent upon their chemical structure and the quantity of hydroxyl groups present, as corroborated by numerous researches [52]. The optimal efficacy of an extract is often due to the synergistic interaction between primary and secondary constituents rather than a single ingredient [53]. The alteration in solvent polarity affects the dissolution of specific antioxidant compounds and the assessment of antioxidant activity [54].

3.2.2. Solvents extraction effect on in vitro antibacterial and antifungal activity

The antibacterial and antifungal activity of the different extracts from *G. arboreum* leaves and seeds were investigated against three bacterial strains: Gram-negative (*E. coli* and *P. aeruginosa*) and Gram-positive (*S. aureus*), as well as a fungal strain (*Candida albicans*), using the solid agar medium

diffusion method. The diameter of the inhibition zone of bacterial growth appearing around the discs for the different strains studied is summarized in the histogram in Fig. 2, and compared with the effect of our crude extracts. Gentamicin (antibiotic) and nystatin (antifungal agent) were used as positive controls.

According to Ponce et al. [55], the diameter of inhibition zones indicates bacterial sensitivity, and the results are expressed according to four levels of activity: Resistant strain ($D < 8$ mm), Sensitive strain ($9 \text{ mm} \leq D \leq 14$ mm), Highly sensitive strain ($15 \text{ mm} \leq D \leq 19$ mm), Extremely sensitive strain ($D > 20$ mm)

After 24 hours of incubation, the results of the antimicrobial activity evaluation of antibiotics show that the bacterial strains were sensitive to the tested antibiotic, with inhibition zone diameters ranging between 21 mm and 25.5 mm against Gentamicin (“GEN,” 10 μg). Regarding *C. albicans*, high sensitivity to Gentamicin was observed with a zone diameter of 33 mm, and 15.5 mm against Nystatin. It should be noted that all tested strains were very resistant to the tested solvents confirms their lack of antimicrobial activity.

Furthermore, the inhibition zone diameters demonstrate that the tested microbial strains exhibit varying sensitivities to the studied extracts, even when comparing two strains of the same Gram type. Based on the results, it was observed that the different bacterial strains tested reacted differently to the extracts, the growth of *P. aeruginosa* was inhibited by most seed extracts. For the seeds extract effect, *P. aeruginosa*, a Gram-negative bacterium, was the most sensitive strain to three extracts, particularly n-butanol (30 mm). Other *S.* strains exhibited varying behaviours, with inhibition zones ranging from 8.34 mm to 26.71 mm across the four extracts, showing strong sensitivity to ethyl acetate and n-butanol, exceeding the 15 mm inhibition zone diameter. *Staphylococcus* spp. exhibited variable sensitivity (8.34–26.71 mm), with highest activity observed for ethyl acetate and n-butanol extracts (zones >15 mm). *E. coli* and *C. albicans* showed resistance to most extracts (zones ≤ 9 mm or absent). Indeed, the absence of an inhibition zone in plates inoculated with *E. coli* and *C. albicans*, and sometimes a diameter not exceeding 9 mm, indicates their resistance to the tested seed extract.

In other side, *E. coli* showed high sensitivity to chloroform and ethyl acetate leaves extracts, with an inhibition zone of 18 mm, and moderate sensitivity to n-butanol and chloroform extracts, while it

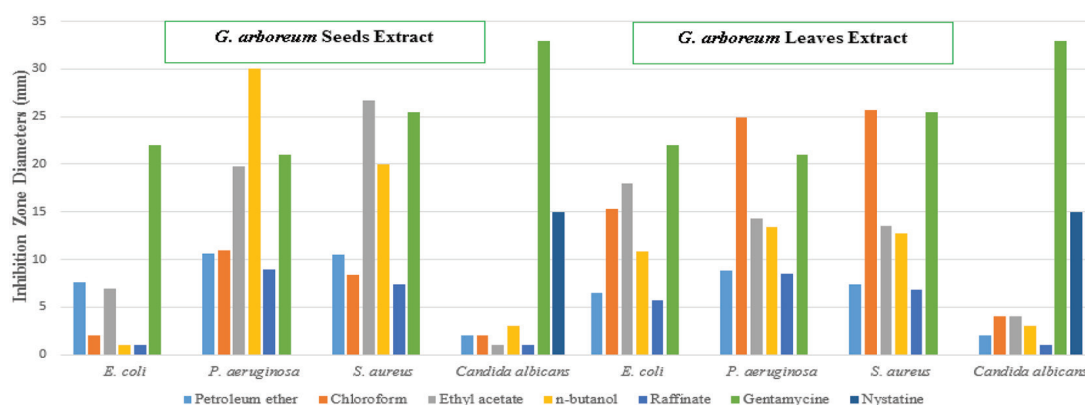


Fig. 2. The antibacterial and antifungal activity of the different extracts from *G. arboreum* leaves and seeds against the tested Strains

exhibited resistance to petroleum ether extract. The maximum antimicrobial activity was recorded for the chloroform extract against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus*, with efficacy comparable to the antibiotic Gentamicin, suggesting the presence of broad-spectrum active compounds in this extract. In contrast, strains incubated with petroleum ether extract showed inhibition zones not exceeding 9 mm, indicating their resistance to this extract.

According to the results, the fungus *C. albicans* demonstrated resistance to the tested extracts, including those from cotton leaves. These findings confirm that the optimal efficacy of an extract depends more on the quality of the active compounds it contains than on their quantity alone. Additionally, other researchers have stated that each compound acts differently on microorganisms, meaning a compound may have a significant effect on one microbial strain and a lesser or no effect on another. It is important to emphasize that differences in the antibacterial and antifungal activity of a plant substance depend on several factors that can influence the chemical composition of the plant, such as the species, geographical origin, solvent, and extraction method [56].

The maximum antimicrobial activity recorded for the ethyl acetate and n-butanol extracts against *P. aeruginosa* and *Staphylococcus* suggests that the active compounds are present in these extracts and exhibit broad-spectrum effects. The antibacterial potential of the studied extract depends on its polyphenol content, particularly flavonoids and tannins [57]. This confirms that the efficacy of an extract depends more on the quality of the active principles it contains than on their quantity alone. The optimal efficacy of an extract may not be due to a single major active constituent but rather to the combined (synergistic) action of different major and minor compounds within the extract [53–58]. It is important to emphasize that differences in the antibacterial and antifungal activity results of a plant substance depend on several factors that can influence the chemical composition of a plant, such as the species nature, geographical origin, solvent, and extraction method [59–61].

Overview. The methanol extract of *G. arboreum* leaves comprised a diverse array of phytochemicals. Phenolic compounds, flavonoids, and tannins are prevalent, carrying significant pharmacological implications. The antioxidant properties of these compounds are well-established [62]. This offers additional evidence that the leaf extract may reduce oxidative stress, a significant risk factor for numerous debilitating diseases [63]. Terpenoids and steroids, due to their abundant combination, exhibit synergistic potential for multi-target therapeutic applications, with both classes demonstrating anti-inflammatory, antibacterial, and analgesic properties [64]. The leaves present an optimal avenue for investigating lead compounds exhibiting antioxidant and anti-inflammatory properties.

The seed extract contains a significant presence of steroids, glycosides, phenolics, and terpenoids. Saponins present in various plant seeds exhibit antimicrobial properties and the ability to lower cholesterol levels [65]. The seed extract likely possesses a lower antioxidant capacity compared to the leaf extract; however, it may still demonstrate bioactivity, including cardiotonic (glycoside) or antimicrobial (terpenoids and saponins) properties. Multiple biological studies are necessary to identify its therapeutic applications. It is noteworthy that both extracts are devoid of alkaloids and anthraquinones. Although alkaloids possess therapeutic applications, high doses can adversely affect the nervous system, cardiovascular health, and cellular function [66].

Conclusion

This study proves that the extraction solvent determines the phytochemical profile and biological activity of *G. arboreum* leaf and seed extracts. Solvent polarity affected bioactive compound yield and type, which correlated with antioxidant and antimicrobial potencies.

Polar solvents like n-butanol and ethyl acetate isolated potent antioxidants best. These extracts, particularly from the leaves, were richest in phenolic compounds, flavonoids (quercetin, rutin), and condensed tannins (proanthocyanidins, ellagic acid), which translated into the strongest free radical scavenging activities, as evidenced by their low IC₅₀ values in DPPH assays (~1.20 and 1.22 µg AAE/mL, respectively). This confirms that phenolics are the main antioxidants due to their structure-activity relationship. In contrast, the non-polar petroleum ether extract contained lipids and terpenes but no polyphenols, consistently exhibited the weakest activity across all assays.

Antimicrobial activity correlated strongly with phytochemical makeup. Chloroform and ethyl acetate extracts with high gossypol and other phenolic antimicrobial concentrations had the strongest broad-spectrum antibacterial activity against *S. aureus*, *E. coli*, and *P. aeruginosa*. Despite strain-dependent action, all extracts were ineffective against *C. albicans*, demonstrating bioactive component specificity.

This study shows that solvents and plant sections vary greatly in bioactive chemical composition. Due to their more complex and plentiful flavonoids and tannins, *G. arboreum* leaves contain more high-value antioxidants and antimicrobials than seeds. All extracts lack alkaloids and anthraquinones, suggesting safety.

Author Contributions

Conceptualization and methodology, I.B., Y.K. and O.R.; formal analysis, Y.K., A.Z. and I.B.; investigation and data curation I.B., Y.A.; validation O.R.; Visualization, original draft preparation, I.B., Y.K. and O.R.; writing-review and editing, A.L., S.A. and Y.K.; supervision, O.R. and Y.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Data Availability Statement

All the data are available in the manuscript.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] Ravichandran S., Bhargavi K. M., Rai A., Pandey T., Rajput J., Sri R. M. M. Medicinal plants for curing human diseases. *Insight-Chinese Medicine* 2023. Vol. 6 (1), P. 570.
- [2] Singh S., Datta R., Johri P., Trivedi M. *Phytopharmaceuticals and biotechnology of herbal plants*. CRC Press, 2022.
- [3] Kumar A., P N., Kumar M., Jose A., Tomer V., Oz E. et al. Major phytochemicals: recent advances in health benefits and extraction method. *Molecules* 2023. Vol. 28 (2), P. 887.
- [4] Zirari M., Aouji M., Imtara H., Hmouni D., Tarayrah M., Noman O. M. et al. Nutritional composition, phytochemicals, and antioxidant activities of *Abies marocana* Trab. needles. *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2024. Vol. 8, P. 1348141.

- [5] Sun W., Shahrajabian M.H. Therapeutic potential of phenolic compounds in medicinal plants – Natural health products for human health. *Molecules* 2023. Vol. 28 (4), P. 1845.
- [6] Lee J.-E., Jayakody J.T.M., Kim J.-I., Jeong J.-W., Choi K.-M., Kim T.-S. et al. The influence of solvent choice on the extraction of bioactive compounds from Asteraceae: A comparative review. *Foods* 2024. Vol. 13 (19), P. 3151.
- [7] Rahim O., Hamra H., Guerrah S., Allaou M. Contribution a l'etude des extraits de graines de *Gossypium arboreum* et leur effet antimicrobien sur certaines bacteries pathogenes. *Revue des BioRessources* 2015. Vol. 5 (1).
- [8] Thompson A.L., Pauli D., Tomasi P., Yurchenko O., Jenks M.A., Dyer J.M. et al. Chemical variation for fiber cuticular wax levels in upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.) evaluated under contrasting irrigation regimes. *Industrial Crops and Products* 2017. Vol. 100, P. 153–162.
- [9] Ramaraj T., Grover C.E., Mendoza A.C., Arick M.A., Jareczek J.J., Leach A.G. et al. The *Gossypium herbaceum* L. Wagad genome as a resource for understanding cotton domestication. *G3* 2023. Vol. 13 (2), P. jkac308.
- [10] Aslam S., Khan S.H., Ahmed A., Dandekar A.M. The tale of cotton plant: From wild type to domestication, leading to its improvement by genetic transformation. *American Journal of Molecular Biology* 2020. Vol. 10 (2), P. 91–127.
- [11] Egbuta M.A., McIntosh S., Waters D.L.E., Vancov T., Liu L. Biological importance of cotton by-products relative to chemical constituents of the cotton plant. *Molecules* 2017. Vol. 22 (1), P. 93.
- [12] Chandrashekhar R., Ram B., Bhavani N.L. *Quantitative analysis of phytochemical compounds in the cotton (Gossypium) Seed Extracts; an important commercial crop plant*. 2019.
- [13] Chugh C.A., Mehta S., Dua H. Phytochemical screening and evaluation of biological activities of some medicinal plants of Phagwara, Punjab. *Asian Journal of Chemistry* 2012. Vol. 24 (12), P. 5903.
- [14] Vadivel V. Distribution of flavonoids among Malvaceae family members – A review. *International Journal of Green Pharmacy* 2016. Vol. 10 (1).
- [15] Nix A., Paull C., Colgrave M. Flavonoid profile of the cotton plant, *Gossypium hirsutum*: A review. *Plants* 2017. Vol. 6 (4), P. 43.
- [16] Huang J., Chen X. New function of gossypol, a natural product of cotton. *Journal of Cotton Research* 2022. Vol. 5 (1), P. 28.
- [17] Larayetan R.A., Ayeni G., Yahaya A., Ajayi A., Omale S., Ishaq U. et al. Chemical composition of *Gossypium herbaceum* linn and its antioxidant, antibacterial, cytotoxic and antimalarial activities. *Clinical Complementary Medicine and Pharmacology* 2021. Vol. 1 (1), P. 100008.
- [18] Patel K., Patel D.K. Therapeutic benefit and pharmacological activities of Gossypetin: Biological importance in the medicine through scientific research data analysis. *Metabolism and Experimental* 2021. Vol. 116.
- [19] Tanyeli A., Eraslan E., Güler M., Kurt N., Akaras N. Gossypin protects against renal ischemia-reperfusion injury in rats. *Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi* 2020. Vol. 26 (1).
- [20] Tian X., Ruan J., Huang J., Fang X., Mao Y., Wang L. et al. Gossypol: phytoalexin of cotton. *Science China Life Sciences* 2016. Vol. 59 (2), P. 122–129.
- [21] Kouakou T.H., Kouadio Y.J., Tégou P.W., Valls J., Badoc A., Mérillon J.-M. et al. Polyphenol levels in two cotton (*Gossypium hirsutum* L.) callus cultures. *Acta Botanica Gallica* 2009. Vol. 156 (2), P. 223–231.

- [22] Xiong J., Li J., Yang Q., Wang J., Su T., Zhou S. Gossypol has anti-cancer effects by dual-targeting MDM2 and VEGF in human breast cancer. *Breast Cancer Research* 2017. Vol. 19 (1), P. 27.
- [23] Qu J., Wang Y. Gossypol potentiates carboplatin effects against ovarian cancer. *Biomedical Research India* 2017. Vol. 28 (8), P. 3355–3361.
- [24] Akagunduz O., Karaca B., Atmaca H., Uzunoglu S., Karabulut B., Sanli U.A. et al. Radiosensitization of hormone-refractory prostate cancer cells by gossypol treatment. *Journal of B.U.ON.* 2010. Vol. 15 (4), P. 763–767.
- [25] Abdel-Latif H.M.R., Soliman A. A., Sewilam H., Almeer R., Van Doan H., Alagawany M. et al. The influence of raffinose on the growth performance, oxidative status, and immunity in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Aquaculture Reports* 2020. Vol. 18, P. 100457.
- [26] Chamundeeswari D., Ethirajan Sukumar E.S., Amar K., Reddy N.B., Kumar I.A., Chowdry B.V. et al. *Cytotoxic and antibacterial activities of gossypin*. 2007.
- [27] Dias V., de Souza D., Mourão C., Machado F., Ferreira S., Raymundo P. et al. Ethnobotanic study of use of medicinal plants utilized in the Quilombola Community of Chapada da Natividade, Tocantins, Brazil. *Journal of Diseases* 2018. Vol. 5 (1), P. 1–9.
- [28] Cano J.H., Volpato G. Herbal mixtures in the traditional medicine of Eastern Cuba. *Journal of Ethnopharmacology* 2004. Vol. 90 (2–3), P. 293–316.
- [29] Hadi S., Bremner J.B. Initial studies on alkaloids from Lombok medicinal plants. *Molecules* 2001. Vol. 6 (2), P. 117–129.
- [30] Panmei R., Gajurel P.R., Singh B. Ethnobotany of medicinal plants used by the Zeliangrong ethnic group of Manipur, northeast India. *Journal of Ethnopharmacology* 2019. Vol. 235, P. 164–182.
- [31] Agyare C., Spiegler V., Asase A., Scholz M., Hempel G., Hensel A. An ethnopharmacological survey of medicinal plants traditionally used for cancer treatment in the Ashanti region, Ghana. *Journal of Ethnopharmacology* 2018. Vol. 212, P. 137–152.
- [32] De Lima L.F., de Oliveira J.O., Carneiro J.N.P., Lima C.N.F., Coutinho H.D.M., Morais-Braga M.F.B. Ethnobotanical and antimicrobial activities of the *Gossypium* (Cotton) genus: A review. *Journal of Ethnopharmacology* 2021. Vol. 279, P. 114363.
- [33] Hedin P.A., Jenkins J.N., Parrott W.L. Evaluation of flavonoids in *Gossypium arboreum* (L.) cottons as potential source of resistance to tobacco budworm. *Journal of Chemical Ecology* 1992. Vol. 18 (2), P. 105–114.
- [34] Ferreira Rodrigues Sarquis R. do S., Rodrigues Sarquis Í., Rodrigues Sarquis I., Fernandes C.P., Araújo da Silva G., Borja Lima e Silva R. et al. The use of medicinal plants in the riverside community of the Mazagão River in the Brazilian Amazon, Amapá, Brazil: ethnobotanical and ethnopharmacological studies. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* 2019. Vol. 2019 (1), P. 6087509.
- [35] Meyer J.J.M., Rakuambo N.C., Hussein A.A. Novel xanthones from *Securidaca longepedunculata* with activity against erectile dysfunction. *Journal of Ethnopharmacology* 2008. Vol. 119 (3), P. 599–603.
- [36] Gao W., Zhu X., Ding L., Xu B., Gao Y., Cheng Y. et al. Development of the engineered “glanded plant and glandless seed” cotton. *Food Chemistry: Molecular Sciences* 2022. Vol. 5, P. 100130.
- [37] Bellaloui N., Turley R.B., Stetina S.R. Cottonseed protein, oil, and minerals in cotton (*Gossypium hirsutum* L.) lines differing in curly leaf morphology. *Plants* 2021. Vol. 10 (3), P. 525.

- [38] Sharif I., Farooq J., Chohan S.M., Saleem S., Kainth R.A., Mahmood A. et al. Strategies to enhance cottonseed oil contents and reshape fatty acid profile employing different breeding and genetic engineering approaches. *Journal of Integrative Agriculture* 2019. Vol. 18 (10), P. 2205–2218.
- [39] Salimath S.S., Romsdahl T.B., Konda A.R., Zhang W., Cahoon E.B., Dowd M.K. et al. Production of tocotrienols in seeds of cotton (*Gossypium hirsutum* L.) enhances oxidative stability and offers nutraceutical potential. *Plant Biotechnology Journal* 2021. Vol. 19 (6), P. 1268–1282.
- [40] Do Q.D., Angkawijaya A.E., Tran-Nguyen P.L., Huynh L.H., Soetaredjo F.E., Ismadji S. et al. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*. *Journal of Food and Drug Analysis* 2014. Vol. 22 (3), P. 296–302.
- [41] Singh D.K., Maheshwari G. Development and validation of spectrophotometric methods for carbapenems in pharmaceutical dosage forms. *Medicinal Chemistry Research* 2013. Vol. 22 (12), P. 5680–5684.
- [42] Stalikas C.D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *Journal of Separation Science* 2007. Vol. 30 (18), P. 3268–3295.
- [43] Liu X., Dong M., Chen X., Jiang M., Lv X., Yan G. Antioxidant activity and phenolics of an endophytic *Xylaria* sp. from *Ginkgo biloba*. *Food Chemistry* 2007. Vol. 105 (2), P. 548–554.
- [44] Harborne A.J. *Phytochemical methods a guide to modern techniques of plant analysis*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [45] Azwanida N.N. A review on the extraction methods use in medicinal plants, principle, strength and limitation. *Medicinal and Aromatic Plants* 2015. Vol. 4 (196), P. 412–2167.
- [46] Altemimi A., Lakhssassi N., Baharlouei A., Watson D.G., Lightfoot D.A. Phytochemicals: Extraction, isolation, and identification of bioactive compounds from plant extracts. *Plants* 2017. Vol. 6 (4), P. 42.
- [47] Chemat F., Abert Vian M., Ravi H.K., Khadhraoui B., Hilali S., Perino S., et al. Review of alternative solvents for green extraction of food and natural products: Panorama, principles, applications and prospects. *Molecules* 2019. Vol. 24 (16), P. 3007.
- [48] Zhang Q.-W., Lin L.-G., Ye W.-C. Techniques for extraction and isolation of natural products: A comprehensive review. *Chinese Medicine* 2018. Vol. 13 (1), P. 20.
- [49] Thouri A., Chahdoura H., El Arem A., Omri Hichri A., Ben Hassin R., Achour L. Effect of solvents extraction on phytochemical components and biological activities of Tunisian date seeds (var. Korkobbi and Arehti). *BMC Complementary and Alternative Medicine* 2017. Vol. 17 (1), P. 248.
- [50] Razzaghi-Asl N., Garrido J., Khazraei H., Borges F., Firuzi O. Antioxidant properties of hydroxycinnamic acids: a review of structure-activity relationships. *Current Medicinal Chemistry* 2013. Vol. 20 (36), P. 4436–4450.
- [51] Orsavová J., Juríková T., Bednaříková R., Mlček J. Total phenolic and total flavonoid content, individual phenolic compounds and antioxidant activity in sweet rowanberry cultivars. *Antioxidants* 2023. Vol. 12 (4), P. 913.
- [52] Yamauchi M., Kitamura Y., Nagano H., Kawatsu J., Gotoh H. DPPH measurements and structure-Activity relationship studies on the antioxidant capacity of phenols. *Antioxidants* 2024. Vol. 13 (3), P. 309.
- [53] Vaou N., Stavropoulou E., Voidarou C., Tsakris Z., Rozos G., Tsigalou C. et al. Interactions between medical plant-derived bioactive compounds: Focus on antimicrobial combination effects. *Antibiotics* 2022. Vol. 11 (8), P. 1014.

- [54] Zhou K., Yu L. Effects of extraction solvent on wheat bran antioxidant activity estimation. *LWT-Food Science and Technology* 2004. Vol. 37 (7), P. 717–721.
- [55] Ponce A.G., Roura S.I., del Valle C.E., Moreira M.R. Antimicrobial and antioxidant activities of edible coatings enriched with natural plant extracts: in vitro and in vivo studies. *Postharvest Biology and Technology* 2008. Vol. 49 (2), P. 294–300.
- [56] El Karkouri J., Bouhrim M., Al Kamaly O.M., Mechchate H., Kchibale A., Adadi I. et al. Chemical Composition, Antibacterial and Antifungal Activity of the Essential Oil from *Cistus ladanifer* L. *Plants* 2021. Vol. 10 (10), P. 2068.
- [57] Czerkas K., Olchowik-Grabarek E., Łomanowska M., Abdulladjanova N., Sękowski S. Antibacterial activity of plant polyphenols belonging to the tannins against streptococcus mutans-potential against dental caries. *Molecules* 2024. Vol. 29 (4), P. 879.
- [58] Jeong J.-Y., Jung I.-G., Yum S.-H., Hwang Y.-J. In vitro synergistic inhibitory effects of plant extract combinations on bacterial growth of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Pharmaceuticals* 2023. Vol. 16 (10), P. 1491.
- [59] Sun S., Yu Y., Jo Y., Han J.H., Xue Y., Cho M., et al. Impact of extraction techniques on phytochemical composition and bioactivity of natural product mixtures. *Frontiers in Pharmacology* 2025. Vol. 16, P. 1615338.
- [60] Mungwari C.P., King'onde C.K., Sigauke P., Obadele B.A. Conventional and modern techniques for bioactive compounds recovery from plants. *Scientific African* 2025. Vol. 27, P. e02509.
- [61] Mugao L. Factors influencing yield, chemical composition and efficacy of essential oils. *International Journal of Multidisciplinary Research and Growth Evaluation* 2024. Vol. 5 (4), P. 169–178.
- [62] Zahra M., Abrahamse H., George B.P. Flavonoids: antioxidant powerhouses and their role in nanomedicine. *Antioxidants* 2024. Vol. 13 (8), P. 922.
- [63] Muscolo A., Mariateresa O., Giulio T., Mariateresa R. Oxidative stress: the role of antioxidant phytochemicals in the prevention and treatment of diseases. *International Journal of Molecular Sciences* 2024. Vol. 25 (6), P. 3264.
- [64] Masyita A., Sari R.M., Astuti A.D., Yasir B., Rumata N.R., Emran T.B. et al. Terpenes and terpenoids as main bioactive compounds of essential oils, their roles in human health and potential application as natural food preservatives. *Food Chemistry: X* 2022. Vol. 13, P. 100217.
- [65] Rachwał K., Gustaw K. Plant-Derived Phytochemicals as Emerging Alternatives to Antibiotics Against Foodborne Pathogens. *Applied Sciences* 2025. Vol. 15 (12), P. 6774.
- [66] Aryal B., Raut B.K., Bhattarai S., Bhandari S., Tandan P., Gyawali K. et al. Potential therapeutic applications of plant-derived alkaloids against inflammatory and neurodegenerative diseases. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* 2022. Vol. 2022 (1), P. 7299778.

EDN: ZAEAVV

УДК 544.77–022.532:546.57:615.28

Synthesis of Silver Nanoparticles Using Pomegranate Peel Ethanol Extract: Characterization and Antibacterial Activity

Reem Suhail Najm^a, Abdul Wahed Abdul Sattar Talluh^a,
Mohammed Jwher Saleh^b, Jamil Nadhem Saleh^{b*}

^aUniversity of Tikrit
Tikrit, Iraq

^bSalah al-Din Education Directorate
Iraq

Received 28.02.2026, received in revised form 25.08.2026, accepted 01.09.2026

Abstract. Nanostructured silver-based materials have garnered significant attention owing to their broad biomedical applications, particularly in antimicrobial therapy. In this study, we report, for the first time, a rapid and eco-friendly approach for the biosynthesis of silver nanoparticles (Ag NPs) using an alcoholic extract of pomegranate (*Punica granatum*) peels (POG), and evaluate their antibacterial efficacy. The synthesis was carried out by reacting the pomegranate peel extract with a silver nitrate (AgNO₃) precursor in deionized water, yielding a black colloidal product indicative of nanoparticle formation. The biosynthesized Ag NPs were comprehensively characterized using field-emission scanning electron microscopy (FESEM), atomic force microscopy (AFM), and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the crystalline nature of the nanoparticles, revealing a face-centered cubic structure characteristic of metallic silver. The antibacterial activity of the synthesized Ag NPs was assessed against clinically relevant Gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative (*Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*) bacterial strains, using standard antibiotics (neomycin) as positive controls. Notably, the biosynthesized Ag NPs exhibited superior antibacterial activity compared to the commercial antibiotics across all tested concentrations. The most pronounced effects were observed against *E. coli* and *P. aeruginosa*, with inhibition zone diameters reaching approximately 49 mm and 48 mm, respectively. These findings demonstrate that the pomegranate peel-derived silver nanoparticles possess potent and broad-spectrum antibacterial properties, positioning them as promising candidates for the development of next-generation antibiotic formulations.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: jamelnadhemsaleh@gmail.com

Keywords: ground pomegranate peel leaves, silver nanoparticles, nano particles, antibacterial activity.

Citation: Reem Suhail Najm, Abdul Wahed Abdul Sattar Talluh, Mohammed Jwher Saleh, Jamil Nadhem Saleh. Synthesis of silver nanoparticles using pomegranate peel ethanol extract: characterization and antibacterial activity. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 504–514. EDN: ZAEAVV



Синтез наночастиц серебра с использованием спиртового экстракта кожуры граната: характеристика и антибактериальная активность

Рим Сухайл Наджм^а, Абдул Вахид Абдул Саттар Таллух^а,
Мохаммед Джухер Салех^б, Джамиль Надхем Салех^{б*}

^аУниверситет Тикрита

Ирак, Тикрит

^бДиректорат образования Салах-эд-Дина

Ирак

Аннотация. Наноструктурированные материалы на основе серебра вызывают значительный интерес в биомедицине, прежде всего как перспективные противомикробные агенты. В данном исследовании представлен быстрый и экологически безопасный метод биосинтеза наночастиц серебра (Ag NPs) с использованием спиртового экстракта кожуры граната (*Punica granatum*). Процесс синтеза заключался во взаимодействии экстракта с нитратом серебра (AgNO₃) в деионизированной воде; образование наночастиц подтверждалось появлением черного коллоидного осадка. Структура и свойства полученных Ag NPs были изучены методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и ИК-Фурье-спектроскопии. Рентгенофазовый анализ подтвердил кристаллическую природу частиц, выявив гранецентрированную кубическую решетку, характерную для металлического серебра. Антибактериальную активность оценивали в отношении клинически значимых штаммов *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa* в сравнении с неомицином. Биосинтезированные наночастицы продемонстрировали превосходную эффективность по сравнению с коммерческим антибиотиком во всех исследованных концентрациях. Наиболее выраженный эффект наблюдался в отношении *E. coli* и *P. aeruginosa* (диаметры зон ингибирования составили 49 мм и 48 мм соответственно). Полученные результаты подтверждают высокий потенциал наночастиц серебра, синтезированных на основе экстракта граната, как основы для антибиотиков нового поколения.

Ключевые слова: молотые листья кожуры граната, наночастицы серебра, наночастицы, антибактериальная активность.

Цитирование: Рим Сухайл Наджм, Абдул Вахид Абдул Саттар Таллух, Мохаммед Джухер Салех, Джамиль Надхем Салех. Синтез наночастиц серебра с использованием спиртового экстракта кожуры граната: характеристика и антибактериальная активность. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 504–514. EDN: ZAEAVV

Introduction

Prehistoric times, people have been searching for medication to treat different diseases. They rely on plants and what the nature provides, to treat sick peoples, since then many discoveries in the field of medical plants were used to days after approved so far in folk medicine. According to the world health organization, (WHO) was counted more than 20,000 medical plants, more than 25 % of them are extracted for pharmaceutical compounds known in pharmacies by medical pharmaceutical factories [1]. Phenols and antioxidants found in plants improve health; strengthen the body and booster immunity against bacterial and viral infections and others [2]. The most well-known member of the pomegranate family (scientific name: *Punica*) is the many-seeded pomegranate (*Punica granatum*), a species of deciduous fruit-bearing shrubs or small trees. An other species that is unique to Socotra Island is the Socotra pomegranate (*Punica protopunica*). Its smaller, less sweet fruit and pink (as opposed to red) blooms set it apart from the many-seeded pomegranate [3].

Nanoparticles (NPs) have been of interest to scientific groups since their discovery. In recent years, they have been widely used in diverse fields, including as antibiotics, in the manufacture of electrical devices and microscopes, and as photocatalytic enhancers in organic dyes [4]. Nanoparticles are often chemically synthesized under controlled conditions using reducing agents, capping agents, and hazardous compounds. However, their high cost may prevent their widespread use in the environmental and health sectors [5]. Studies have focused on the use of environmentally friendly methods, such as the green synthesis of nanocomposites using plant products [6, 7]. Among the many types of nanoparticles, silver nanoparticles (AgNPs) have been synthesized using various plant components for multiple uses, such as antibacterial, antifungal, antioxidant, and environmental protection [8]. These compounds prepared using new methods have similar efficacy to those prepared using traditional chemical methods, and are also environmentally friendly, economically available, and short in time. Because they maintain their sterility during growth and do not require the production of any nutrient medium for bacterial cultivation, the manufacture of plant nanoparticles is much easier than that of microbial nanoparticles [9]. Organic acids, proteins, minerals, phenols, and enzymes are among the oxidizing, reducing, capping, and stabilizing components present in plants and their various parts (e.g., leaves and fruits) that stimulate the synthesis of nanoparticles [10]. Pomegranate (*Punica granatum*) is one of the most important cultivated crops. Due to its therapeutic properties, this fruit has been widely used in foods and food products all over the world [11]. Pomegranate peel, which makes up around 60 % of the fruit's weight, is considered an agricultural waste. Another well-known benefit of pomegranate peel extract (PE) is its high nutritional content, which includes vitamins, minerals (including potassium), flavonoids, phenols, and antioxidants [12]. In order to create silver nanoparticles (AgNPs) from silver nitrate (AgNO_3) and employ them as antibiotics against both Gram-positive and Gram-negative bacteria, we utilized pomegranate peel extract (PE) in this work. Silver metals can be changed into silver ions by the human body in order to interact with bacterial cells. A high concentration of silver ions can harm healthy human cells by making them cytotoxic. Compared to regular silver metal, silver nanoparticles' large surface area provides stronger antibacterial activity [13]. In recent years, Nano-derivatives have gained wide attention, especially Nano-silver compounds, due to their wide uses in the medical fields. Based on the foregoing, the present study aims to elucidate the dried leaves and silver nanoparticles and their anti-bacterial activity.

Materials and Methods

Plant samples

Pomegranate Ground pomegranate peel powder, peel leaves were collected, from Markets in Tikrit, Iraq, cleaned with distilled water to get rid of any dust that had adhered to them, then distributed in large piece of cloth enough to spread the pomegranate peel powder in shade until dryness at room temperature. The powder was placed into clean and dry glass containers and kept until extraction.

Preparation of alcoholic extracts (R1 POG)

20 gm of leaves powder placed in **500 mL** conical flask with, absolute ethanol, concentration of 99 %, and placed in a vortex apparatus with magnetic stirring for (**24 hours**), until the homogeneity of the solution (it became clear without plankton), The solution was left to cool, filtered, Spread on wide flat ceramic dishes until complete dryness, To get rid of any organic substances the extracted material was heated at (**70° C**) according to [14].

Preparation of silver Nanoparticles (R2 POG)

5gm of silver nitrate was dissolved in 25 mL deionized water, then added to the prepared alcoholic extract gradually until homogenization, then left to settle down, and collect the precipitate after centrifugation at (6000 RPM), after that washed (4 times) with deionized water to remove un reacted silver nanoparticles Dryness of the product was done in oven at 70°C according to [15].

Chemical test for the extracts

Molisch's technique, which uses (0.1g) of the extract to assess for the presence of carbohydrates, was used to perform chemical assays on the extracts, Benedict's test to check for the presence of reducing sugars, and Alkaloids reagents (Mayer's test,) to detects alkaloid and phenol test to detect phenol, using standard methods, used in chemical laboratory methods.

Biological Activity

Bacterial isolates (*Staphylococcus aureus* *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), were obtained from the Department of Microbiology, Tikrit University College of science, The isolates were cultivated on nutrient agar plates for twenty-four hours at 37 °C. After being dissolved with dimethyl sulfoxide (DMSO), concentrations of 50, 100, and 150 mg/ mL were used to assess antibacterial activity, wells were made in the Agar plate, as described by Boon and Walker (2006), Zones of inhibition were measured by Vernier caliper. [16, 17].

Other Measurement:

Characterization of the prepared compounds was performed using several analytical techniques. Melting point measurements were obtained with an Electrothermal 9300 apparatus. FT-IR spectra were collected on a Shimadzu 8400S spectrophotometer over the spectral region of 400–4000 cm⁻¹ using the KBr disk method. Microbiological media were sterilized by steam autoclaving using a Raypa sterilizer (Spain), while bacterial cultures were incubated in a Heraeus D-63450 incubator (Germany). Morphological and structural investigations were carried out by AFM and SEM using an AFM Icon

system and a MIRA3-TESCAN microscope, respectively. Furthermore, XRD analysis was employed to evaluate the crystalline properties of the samples using a Shimadzu XRD-6000 diffractometer. AFM and XRD measurements were conducted at Kashan University, Iran.

Results and Discussions

The FT-IR spectrum of the R1 POG extract shows broad bands at 3452 cm^{-1} and 3394 cm^{-1} , attributed to the stretching vibrations of the phenolic O–H and alcoholic O–H groups, respectively. This indicates a high phenolic content in the extract. These groups cannot be attributed to carboxylic acids due to the absence of a broad absorption band starting from $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Further evidence of the richness of phenols in the compound is the presence of C–O bond stretching bands in the range of $1049\text{--}1348\text{ cm}^{-1}$. The band appearing at 3066 cm^{-1} is attributed to aromatic C–H stretching, which is supported by the bands at $1560\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, which are attributed to aromatic C=C stretching vibrations. A strong carbonyl stretching band at 1743 cm^{-1} . Additionally, the extract contains aliphatic C–H groups, manifested as a doublet at $2937\text{--}2856\text{ cm}^{-1}$ [18], as shown in Fig. 1.

When compared with the parent compound (R1 POG), of the synthesized nanoparticles (R2 POG) reveals a significant shift in the phenolic O–H stretching band from 3394 cm^{-1} to 3263 cm^{-1} . When compared with the parent compound (R1 POG), the FT IR spectrum of the synthesized nanoparticles (R2 POG) reveals a significant shift in the phenolic O–H stretching band from 3394 cm^{-1} to 3263 cm^{-1} . This shift indicates the involvement of phenolic hydroxyl groups in the reduction of Ag^+ ions and their subsequent coordination with the nanoparticle surface via the formation of Ag–O bonds, which contributes to the stabilization of the nanoparticles. Additionally, the carbonyl C=O stretching band shifts from 1743 cm^{-1} in R1 to 1643 cm^{-1} in R2, suggesting partial oxidation of phenolic compounds to quinone structures during the reduction of Ag^+ to Ag^0 . The remaining characteristic bands retained their original positions: the aromatic C–H stretching vibration appears at 3024 cm^{-1} , while the aromatic C=C stretching vibration is observed at 1566 cm^{-1} , confirming that the aromatic framework remained intact after nanoparticle formation. The aliphatic C–H stretching band appears at 2920 cm^{-1} . These notable shifts, particularly for the O–H and C=O groups, confirm that the phenolic compounds in the extract serve a dual function: they act as reducing agents by converting Ag^+ ions to Ag^0 nanoparticles, and as stabilizing/capping agents by preventing particle aggregation through surface coordination, as shown in Fig. 2.

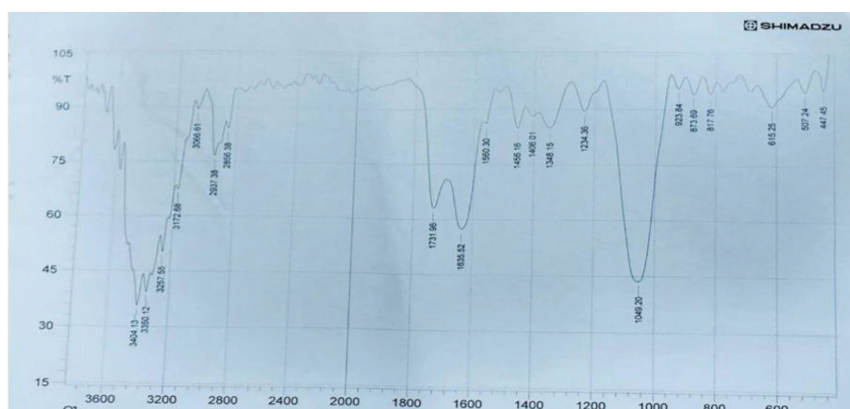


Fig. 1. IR spectrum of the (R1 POG)

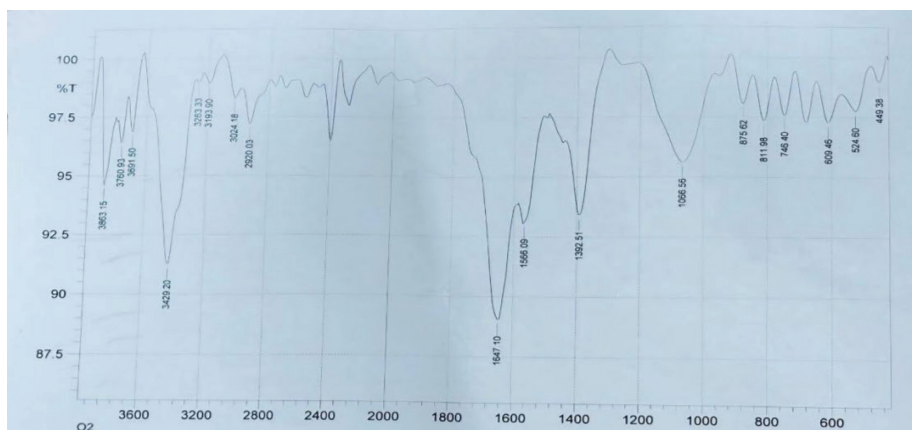


Fig. 2. IR spectrum of the (R2 POG)

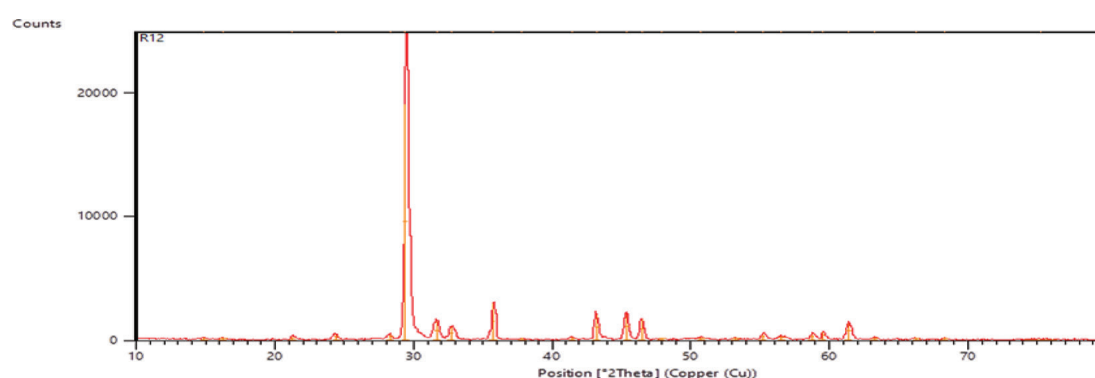


Fig. 3. XRD for (R2 POG)

The X-ray diffraction (XRD) spectra of compound (R2 POG) showed that the angle value (2θ) = 29.385 degrees, the number of layers (n) = 9.3 nm, the interlayer distance (d) = 0.3037nm, and the grain size reached (D) = 2.8 nm. These values are comparable to [19]. As shown in Fig. 3.

Morphological (FESEM) images of compound (R2 POG) were observed to show the following: Particle distribution: Silver precipitates. This appears to result from the interaction, indicating the formation of silver nanoparticles. Homogeneous distribution: this indicates that the extract and silver nitrate have a strong bond, increasing the effectiveness of the application. Particle size: Small particles may have properties enhanced by the nanostructure, enhancing antibiotics' effectiveness. Shape and structure: changes in shape may indicate specific interactions between the chemicals, which could improve the physical or chemical properties of the resulting particles. Diffusion: the distribution of particles on the surface: This will impact the effectiveness of applications, such as catalysis or biological reactions [20], as shown in Fig. 4.

Morphological images of the compound (**R2 POG**) using Atomic Force Microscopy (**AFM**), in addition to the size and distribution of silver nanoparticles on the surface of the extract. Clear undulating exfoliation (b) with volcanic nano-peaks and a change in (c) connecting the layers at the edges of the layered aggregates (d). It is characterized by a parallel shape of the sheets and a uniform

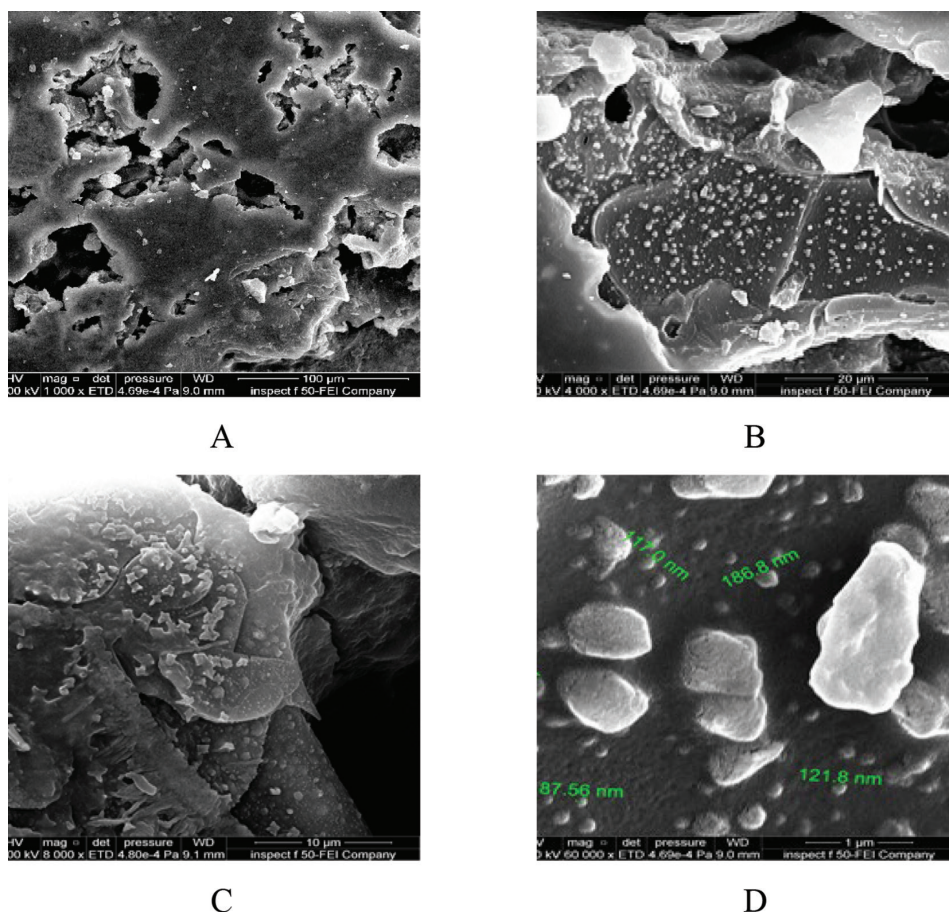


Fig. 4. FESEM for (R2 POG)

distribution of (a) on the edges and surfaces (b) with the appearance of some defects and cavities (c) with the appearance of similar peaks in the shape (d) [21] as shown in Fig. 5.

Biological Activity

The antibacterial activity of the prepared compounds (R_1 POG) and (R_2 POG) at three concentrations (50,100, 150) mg/ml of each against the three types of bacteria species (*Staphylococcus aureus*, *E. coli*, and *Pseudomonas aeruginosa*) were shown in table (2) The results indicated that the prepared compounds, with Nano particles have antibacterial activity approach to the activity of pharmaceutical anti –biotics (Neomycin), The results of the inhibitory activity of compounds (R_1 POG) and(R_2 POG) showed that they have varying effectiveness against the studied bacteria, as the inhibition diameter was measured in mm. Compound (R_1 POG) showed the highest effectiveness against *E. coli* bacteria at medium concentrations, as the inhibition diameter reached about 33 mm. It also showed high effectiveness against low concentrations of the same bacteria, as the inhibition diameter reached 31 mm [22, 23]. As for other bacteria, whether *Pseudomonas aeruginosa* or *Staphylococcus aureus*, the effectiveness varied and was less than it is in negative bacteria. This is attributed to the possibility of the effect being limited to

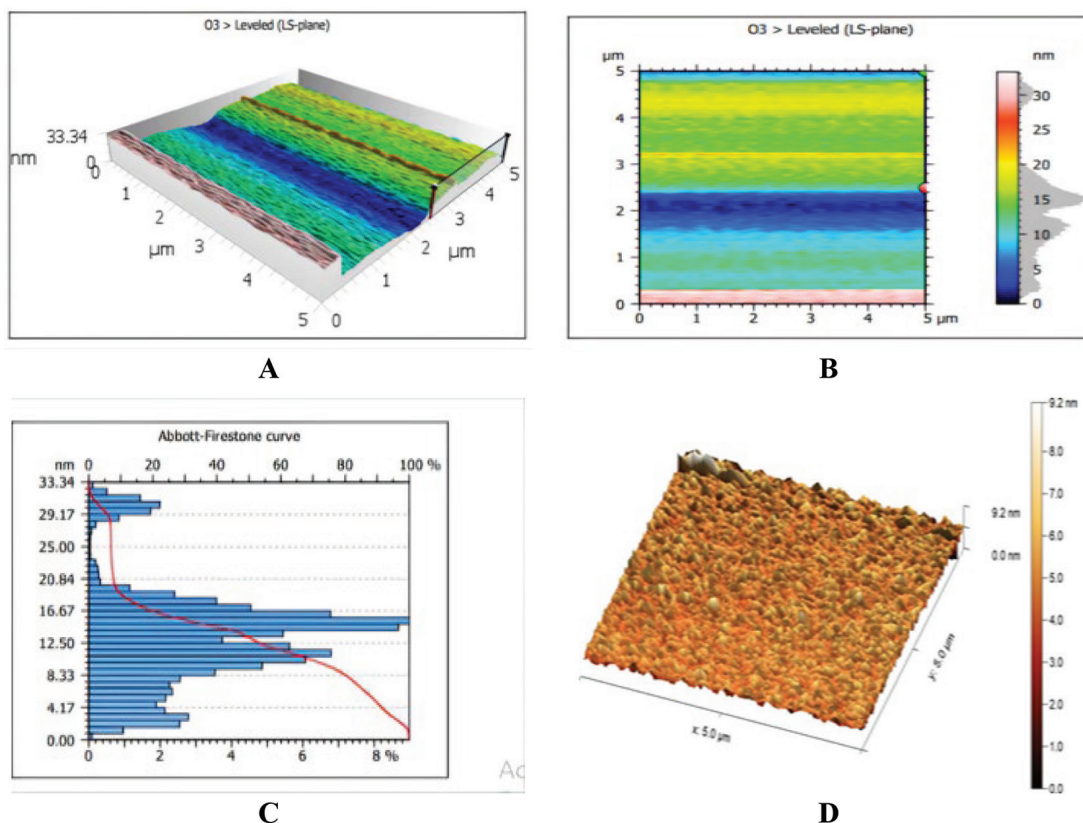


Fig. 5. AFM for (R2 POG)

certain types of bacteria and not most of them. As for compound (R_2 POG), it was distinguished by its high effectiveness against the studied bacteria, even outperforming the antibiotic Neomycin, which qualifies this compound as a future antibiotic based on its high effectiveness [24, 25]. It demonstrated effectiveness against gram-negative bacteria *E. coli* at high concentrations, with an inhibition diameter of 49 mm, compared to the antibiotic, which reached a diameter of 39 mm. This is due to penetration of the negative cell membrane. Against *Staphylococcus aureus* bacteria, compound (R_2 POG) demonstrated high inhibitory effectiveness at the high concentration, with a diameter of 40 mm, surpassing the antibiotic, which gives an inhibition diameter of 33 mm [26, 27]. The compound (R_2 POG) showed very high activity against *Pseudomonas aeruginosa* bacteria, which are known for their high resistance to compounds, at all concentrations. The diameter of the inhibition zone reached 48 mm at the high concentration, 38 mm at the medium concentration, and 31 mm at the low concentration, thus exceeding the activity of the antibiotic, as this ratio does not correspond to an increase in inhibition with increasing concentration. This may be attributed to the fact that agar media are not only dependent on concentration but may also be affected by the diffusion coefficient of the compound in the culture medium and its solubility and dispersion rate. This is due to the compound possessing functional groups capable of penetrating the protein membrane. For the cell, which indicates the possibility of using them as antibiotics due to their high inhibitory capacity [28].

Table 1. Antibacterial activity of the synthesized compounds (inhibition zone in mm)

Comp. No	Conc. Mg/mL	Staphylococcus aureus	E. coli	Pseudomonas aeruginosa
R ₁ POG	50	10	22	17
	100	20	33	13
	150	15	31	19
R ₂ POG	50	30	31	31
	100	38	39	38
	150	40	49	48
Neomycin	50	33	39	21
	100	30	32	33
	150	41	48	31

Conclusions

The primary objective of this study was to develop a rapid, cost-effective, and eco-friendly method for the biosynthesis of silver nanoparticles using medicinal plants native to Iraq. The biosynthesized nanoparticles are inexpensive and environmentally benign, with significant potential for a broad spectrum of safe biomedical applications. The synthesized Ag NPs were thoroughly characterized using X-ray diffraction (XRD), which confirmed their crystalline nature with a face-centered cubic structure characteristic of metallic silver. Morphological and topographical analyses were performed using field-emission scanning electron microscopy (FESEM) and atomic force microscopy (AFM), while Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy identified the key functional groups involved in the reduction and stabilization processes. The synthesis protocol is straightforward, cost-effective, and affords a high yield of nanoparticles, underscoring its scalability for future pharmaceutical applications. The antibacterial efficacy of the biosynthesized Ag NPs was evaluated against clinically relevant Gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative (*Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*) bacterial strains, using the standard antibiotic neomycin as a positive control.

References

- [1] Roy K., Sarkar C.K., Ghosh C.K. Photocatalytic activity of biogenic silver nanoparticles synthesized using yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) extract. *Applied Nanoscience* 2015. Vol. 5. P. 953–959.
- [2] Abu-Dalo M., Jaradat A., Albiss B.A., Al-Rawashdeh N.A. Green synthesis of TiO₂ NPs/pristine pomegranate peel extract nanocomposite and its antimicrobial activity for water disinfection. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019. Vol. 7(5). P. 103370.
- [3] Vanaja M., Annadurai G. *Coleus aromaticus* leaf extract mediated synthesis of silver nanoparticles and its bactericidal activity. *Applied Nanoscience* 2013. Vol. 3. P. 217–223.
- [4] Priyadarshini E., Pradhan N., Sukla L. B., Panda P. K. Controlled synthesis of gold nanoparticles using *Aspergillus terreus* IF0 and its antibacterial potential against Gram negative pathogenic bacteria. *Journal of Nanotechnology* 2014. Vol. 2014(1). P. 653198.
- [5] Vanaja M., Paulkumar K., Baburaja M., Rajeshkumar S., Gnanajobitha G., Malarkodi C., Annadurai G. Degradation of methylene blue using biologically synthesized silver nanoparticles. *Bioinorganic Chemistry and Applications* 2014. Vol. 2014(1). P. 742346.

- [6] Muthukrishnan S., Bhakya S., Kumar T.S., Rao M.V. Biosynthesis, characterization and antibacterial effect of plant-mediated silver nanoparticles using *Ceropegia thwaitesii*—An endemic species. *Industrial Crops and Products* 2015. Vol. 63. P. 119–124.
- [7] Akhtar M.S., Panwar J., Yun Y.S. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2013. Vol. 1(6). P. 591–602.
- [8] Joshi S.J., Geetha S.J., Al-Mamari S., Al-Azkawi A. Green synthesis of silver nanoparticles using pomegranate peel extracts and its application in photocatalytic degradation of methylene blue. *Jundishapur J Nat Pharm Prod* 2018. Vol. 13(3). P. e67846.
- [9] Malviya S., Arvind X., Jha A., Hettiarachchy N. Antioxidant and antibacterial potential of pomegranate peel extracts. *Journal of Food Science and Technology* 2014. Vol. 51. P. 4132–4137.
- [10] Najm R.S., Shannak Q.A., Dalaf A.H. Synthesis and Decoration of Aromatic Derivatives Nano Platelets by the Electric Method. *Azerbaijan Pharmaceutical and Pharmacotherapy Journal* 2023. Vol. 22(2). P. 92–97.
- [11] Najm R.S., Al-Somaidaie G.H. Synthesis and decoration of a cellulosic reduced graphene oxide plate with sulfamethazol and trimethoprim. *Synthesis* 2022. Vol. 140(04).
- [12] Aziz R.R., Shehab M.M., Hasan R.H., Abdulwahhab G.H., Abduo J. Comparison of some mechanical properties of adding ZrO₂ nanoparticles to microwave-cured acrylic and hot-cured denture base acrylic materials. *New Materials, Compounds and Applications* 2024. Vol. 8(3). P. 363–372.
- [13] Najm R.S., Al-Somaidaie G. H. Carbonation and preparation of reduced graphene oxide sheets from cellulose. In: *39th PATTAYA International Conference on Advances in Chemical, Agriculture, Biology & Environment* 2022. P. 25–26.
- [14] Najm R. S. Synthesis and biological activity evaluation of some new 1,3,5-triazine derivatives from-2-carboxylic acid. *Biochemical & Cellular Archives* 2020. Vol. 20(2).
- [15] Shawkat S.M., Talluh A.A., Khairallah B.A., Saleh M.J., Saleh J.N., Abdulmajeed A.Z., Ibrahim L.D. Preparation and characterization of new thiazolidine-4-one derivatives and evaluation of their bactericidal activity. *Results in Chemistry* 2026. Vol. 31. P. 103339.
- [16] Talluh A.W.A.S., Saleh M.J., Saleh J.N. Synthesis, characterization, and evaluation of biological and laser activities of some novel azetidinone derivatives. *Kimya Problemleri* 2026. Vol. 24(2). P. 288–295.
- [17] Muhammad F.M., Khairallah B.A., Albadrany K.A. Synthesis, characterization and antibacterial evaluation of novel 1,3-oxazepine derivatives using a cycloaddition approach. *Journal of Angiotherapy* 2024. Vol. 8(3). P. 1–5.
- [18] Farooq S., Aziz H., Ali S., Murtaza G., Rizwan M., Saleem M.H., Murtaza B. Synthesis of functionalized carboxylated graphene oxide for the remediation of Pb and Cr contaminated water. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2022. Vol. 19(17). P. 10610.
- [19] Najm R.S., Shannak Q.A., Azeez A.S., Altekrity S., Al-Bayati H.H. Chemical Characteristic and Biological Activity of Silver Nanoparticles on *Sidr* Leaves (*Ziziphus Spina-Christi*) Extract. *Advanced Journal of Chemistry, Section A* 2025. Vol. 8(10):1640-1650.
- [20] Najm R.S., Saleh M.J., Saleh J.N. Synthesis and characterization of new graphene nanocomposites and study of their antibacterial, antifungal and anticancer activity. *Kimya Problemleri* 2026. Vol. 24(3). P. 333–345.

- [21] Najm R.S., Al-Rasheed A.A., Mohammed A. S., Garba B., Saleh M.J. Synthesis, chemical characterization and biological activity evaluation of lamb meat-derived nanocomposite. *Advanced Journal of Chemistry, Section A* 2025. Vol. 8(12). P. 1890–1903.
- [22] Abdullah S.H., Saber A.B., Al-Badrany K.A., Saleh J.N., Saleh M.J. Synthesis, characterization, enzymatic activity of some pyrazoline derivatives, azo dyes, and chalcones derived from ethyl 4-(trifluoromethyl) benzoate. *Kimya Problemleri* 2026. Vol. 24(3). P. 346–361.
- [23] AL-Joboury W.M.R., Sulaiman R., Saleh M., Al-Badrany K.A., Saleh J. Preparation and characterisation of azetidine-4-one compounds and evaluation of their antibacterial activity. *Oxidation Communications* 2025. Vol. 48(4). P. 1583–1594.
- [24] Abdullah S.H., Khairallah B. A., Al-Badrany K. A. Preparation and characterization of some azetidine 2-one derivatives derived from benzothiazole-2-ol and evaluation of their biological activity. *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry* 2025. Vol. 35. P. 37–47.
- [25] Abdullah S.H., Salih M.M., Al-Badrany A. Synthesis, characterization and antibacterial evaluation of novel thiazolidine derivatives. *Journal of Angiotherapy* 2024. Vol. 8(3). P. 1–9.
- [26] Al-Tufah M.M., Jasim S.S., Al-Badrany K. A. Synthesis and antibacterial evaluation of some new pyrazole derivatives. Prof. (Dr) *RK Sharma* 2020. Vol. 20(3). P. 178.
- [27] Ahmed S.E., Ghanim Ahmed Z. A., Mustafa G. S., Saleh M.J., Saleh J.N. Preparation and characterization of new azetidine rings and evaluation of their biological activity. *Advanced Journal of Chemistry, Section A* 2026. Vol. 9(1). P. 146–154.
- [28] Noman R.S., Ahmed S.E., Abd Alsalam Ahmed N., Saleh M.J., Saleh J.N. Synthesis, characterization, and biological evaluation of novel tetrazole-derived compounds. *Advanced Journal of Chemistry, Section A* 2026. Vol. 9(5). P. 940–946.

EDN: NPJUYI

УДК 547.992.3

Adsorbent for the Extraction of Uranium-238 from Aqueous Media Based on Lignin from Industrial Hemp

Ludmila S. Kocheva^a, Anatoly P. Karmanov^{b*},
Natalia G. Rachkova^b, Alesya V. Vurasco^c,
Vladimir A. Belyy^d, Olga Yu. Derkacheva^e

^a*Institute of Geology Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^b*Institute of Biology Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^c*Ural State Forestry Engineering University
Yekaterinburg, Russian Federation*

^d*Institute of Chemistry Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^e*Petersburg State Technological University of Plant Polymers
St. Petersburg, Russian Federation*

Received 17.03.2026, received in revised form 21.05.2026, accepted 28.08.2026

Abstract. The work is devoted to the study of the chemical structure and sorption properties of lignin isolated from the stems of industrial cannabis (*Cannabis sativa*) in relation to the radionuclide uranium-238. Lignin was obtained as a result of alkaline cooking of raw materials, followed by precipitation from black liquor. The structure of the biopolymer was studied by IR-Fourier and 2D-NMR spectroscopy. It was found that the studied lignin belongs to the guaiacyl-syringyl-p-coumar type (GSH). A unique feature of its chemical structure was revealed: an abnormally low content of β -O-4-ether bonds (22.8 %) and the dominance of pinoresinol structures (β - β), the number of which reaches 62.2 %. The study of sorption capacity under in vitro conditions simulating the environment of the gastrointestinal tract (38 °C; pH 2, 6 and 8) showed that hemp lignin has a high primary adsorption of uranium-238 (about 90 %). The index of strong adsorption after two stages of desorption was 63.5 %, which makes it possible to consider this material as a promising basis for enterosorption preparations designed to remove radionuclides from the gastrointestinal tract of mammals.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

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

Keywords: industrial hemp, lignin, uranium-238, adsorption, chemical structure.

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

Citation: Kocheva L. S., Karmanov A. P., Rachkova N. G., Vurasco A. V., Belyy V. A., Derkacheva O. Yu. Adsorbent for the Extraction of Uranium-238 from Aqueous Media Based on Lignin from Industrial Hemp. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 515–527. EDN: NPJUYI



Адсорбент для извлечения урана-238 из водных сред на основе лигнина из технической конопли

Л. С. Кочева^а, А. П. Карманов^б, Н. Г. Рачкова^б,
А. В. Вураско^в, В. А. Белый^г, О. Ю. Деркачева^д

^аИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар

^бИнститут биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар

^вУральский государственный лесотехнический университет
Российская Федерация, Екатеринбург

^гИнститут химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар

^дВысшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
Российская Федерация, Санкт-Петербург

Аннотация. Работа посвящена исследованию химической структуры и сорбционных свойств лигнина, выделенного из стеблей технической конопли (*Cannabis sativa*), в отношении радионуклида урана-238. Лигнин получали в результате щелочной варки сырья с последующим осаждением из черного щелока. Строение биополимера изучали методами ИК-Фурье- и 2D-ЯМР-спектроскопии. Установлено, что исследуемый лигнин относится к гваяцил-сирингил-*p*-кумаровому типу (GSH). Выявлена уникальная особенность его химической структуры: аномально низкое содержание β -О-4-эфирных связей (22,8 %) и доминирование пинорезинольных структур (β - β), количество которых достигает 62,2 %. Изучение сорбционной способности в условиях *in vitro*, моделирующих среду желудочно-кишечного тракта (38 °C; pH 2, 6 и 8), показало, что конопляный лигнин обладает высокой первичной адсорбцией урана-238 (около 90 %). Показатель прочной адсорбции после двух стадий десорбции составил 63,5 %, что позволяет рассматривать данный материал как перспективную основу для энтеросорбционных препаратов, предназначенных для выведения радионуклидов из желудочно-кишечного тракта млекопитающих.

Ключевые слова: техническая конопля, лигнин, уран-238, адсорбция, химическая структура.

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

Цитирование: Кочева Л. С., Карманов А. П., Рачкова Н. Г., Вураско А. В., Белый В. А., Деркачева О. Ю. Адсорбент для извлечения урана-238 из водных сред на основе лигнина из технической конопли. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 515–527. EDN: NPJUYI

Введение

В условиях ориентации промышленности на устойчивое развитие растёт интерес к натуральным волокнам, включая целлюлозу, получаемую из недревесного растительного сырья. Техническая конопля по определению некоторых международных экспертов становится одной из главных культур XXI века [1]. Это определяется высокой скоростью роста этого растения и высокой урожайностью, что позволяет считать коноплю перспективным источником высококачественной целлюлозы [2]. Главной технологической стадией любых способов получения целлюлозы является делигнификация растительного сырья и, соответственно, образование основного побочного продукта – технического лигнина. Последний представляет собой сложное химическое вещество, которое является ценным ароматическим биополимером. Макромолекулы лигнина построены из мономерных единиц – монолигнолов трех основных типов: гваяцильного (G), синигильного (S) и *n*-кумарового (H). Характерной особенностью лигнинов как полимеров является многообразие химических связей между структурными единицами. Преобладающим типом межмономерных связей в этом полимере является связь β -O-4, формирующая структуры алкил-арильных эфиров. Установлено также наличие таких связей, как β -5 (фенилкумарановая структура), β - β (пинорезинольная структура), 5–5 (дибензодиоксоцины), β -1 (спиродиеноны) и ряд других структурных элементов. Таким образом, макромолекула лигнинов может рассматриваться как совокупность дилигнолов различного типа, причем каждый ботанический вид лигнина характеризуется своим уникальным набором структурных элементов [3]. Лигнины могут быть использованы для создания целого ряда ценных биологически активных препаратов, включая антиоксиданты и энтеросорбенты [4]. Углубленное изучение технических лигнинов из конопли является в настоящее время насущной необходимостью, поскольку информация об их структуре позволит найти новые сферы практического использования этого побочного продукта производства целлюлозы и повысить рентабельность производственного процесса [5].

С другой стороны, продолжающееся развитие атомной энергетики обуславливает рост добычи урана во всем мире, что негативно влияет на экологию, поскольку связано с попаданием на дневную поверхность Земли избыточного количества радионуклидов естественного происхождения, в частности урана-238. Обычно его концентрация в природных водах составляет 10–10 мкг/л, но может достигать и более высоких показателей [6]. Природные и антропогенные процессы, оказывающие воздействие на миграцию урана, его растворение и осаждение в почвенных и водных системах, могут являться причиной загрязнения поверхностных водоносных горизонтов. В конечном итоге это приводит к попаданию урана-238 в пищевые цепочки, заключительным звеном которых является человек. Безусловно, это представляет собой серьезную угрозу для здоровья человека, оказывая деструктивное воздействие на внутренние

органы и способствуя развитию онкологических заболеваний. Одним из вариантов решения задачи по защите организма от растворенных радионуклидов является использование современных методов эфферентной терапии, которая направлена на выведение экзогенных ядовитых соединений из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ). В этом случае дезактивация воды происходит в результате перорального введения энтеросорбентов. Помимо способности к прочному связыванию адсорбата в данном случае требуется отсутствие побочных действий и безопасность для слизистых оболочек. Кроме того, важными требованиями к энтеросорбентам являются их энзиморезистентность и благоприятное влияние на кишечную микробиоту. Всем этим требованиям отвечают растительные полимеры – лигнины [7]. К числу известных препаратов на основе лигнина следует отнести полифепан и лактофилтрум, которые изготавливают из отходов гидролизного производства этанола из древесных отходов. Однако не исключено, что технические лигнины, получаемые из травянистых растений, имеют более высокие сорбционные свойства по отношению к радионуклидам. Это вызывает необходимость проведения дальнейших исследований энтеросорбционных характеристик лигнинов из недревесного сырья. Данная работа посвящена исследованию химической структуры и сорбционных свойств лигнина конопли *Cannabis sativa* в отношении урана-238.

Экспериментальная часть

Получение конопляного лигнина (L–Сп). В качестве исходного сырья была выбрана техническая конопля урожая 2024 г. (Курганская область). Сырьё измельчали в ножевой мельнице, далее просеивали и фракцию биоматериала более 1,5 мм использовали для (щелочных) варок. Компонентный состав растительной биомассы (% от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.) был следующий: целлюлоза Кюршнера-Хоффера 56,7±1,0; лигнин по ГОСТ 11960 21,7±0,2; экстрактивные вещества по ГОСТ 6841–1,9±0,2; зола – 1,1±0,1. Варки проводили в автоклаве объемом 300 мл; расход щелочи 24 % в ед. Na₂O к а.с.с.; гидромодуль 1:15; температура варки 170 °С; подъем температуры до варочной 40...45 мин; длительность варки – 120 мин. По окончании варок автоклавы охлаждали и отделяли черный щелок. Лигнин из щелока выделяли осаждением при подкислении соляной кислотой. Осадок лигнина отфильтровывали, промывали горячей водой до нейтральной реакции и высушивали в вакуум-эксикаторе. В экспериментах по оценке адсорбционных свойств в отношении урана-238 использовали также сравнительный образец лигнина из стволовой части древостоя рябины *Sorbus aucuparia* возрастом 30 лет, произрастающей на территории Ухтинского района (Республика Коми). Препарат лигнина выделяли стандартным методом Пеппера (обозначение L–Sb).

2D ЯМР-спектроскопия выполнялась на спектрометре Bruker Avance II с рабочей частотой 300 МГц для протонов (¹H) и 75 МГц для ядер углерода (¹³C). Образец лигнина был растворен в диметилсульфоксиде-d₆ (DMSO-d₆). HSQC-спектр был получен с использованием стандартных процедур Bruker и следующих параметров: TD: 4096/512, NS:18, AQ=0,6824436/0,0199497, D 1=2 с, CNST2=145 Гц. Обработка и анализ данных проводились с помощью Topspin 2.1.

ИК-спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре IFS-25 (Bruker). Спектры нормировались на интегральное поглощение в области частот 700–1850 см^{–1}.

Адсорбционные свойства образцов в отношении урана-238. Исследование выполнено на базе лаборатории миграции радионуклидов и радиохимии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Как из-

вестно, уровень pH в ЖКТ моногастричных животных и человека изменяется в норме от 2 до 8. Соответственно, энтеросорбенты должны работать и в кислой среде желудка (pH 2), и в почти нейтральной среде отдела тонкой кишки (pH 6–7), и в щелочной среде (pH 8) дистального участка ЖКТ (в толстой кишке). В связи с этим наше исследование *in vitro* включало три этапа: измерение адсорбции урана-238 при pH 2 (показатель A), оценка степени вымывания (десорбции) U-238 при pH 6 (показатель D_1) и оценка десорбции при pH 8 (показатель D_2). Показатель прочной адсорбции (A_F) оценивали на основе сравнения показателей первоначальной адсорбции и последующих стадий десорбции. Условия эксперимента на первом этапе: концентрация водного раствора нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$ $1,41 \times 10^{-6}$ г/мл, pH 2,0, температура 38 °С, гидромодуль 1:20, время экспозиции 4 ч при непрерывном встряхивании (шейкер). На втором этапе образец с адсорбированным радионуклидом обрабатывали дистиллированной водой (pH 6,8, температура 38 °С, гидромодуль 1:20, время экспозиции 24 ч). На третьем этапе образец подвергали десорбции урана раствором хлорида натрия NaCl с концентрацией 0,89 % (pH 8) при прочих равных условиях с предыдущей стадией эксперимента. На каждом этапе сорбции-десорбции жидкую и твердую фазы отделяли фильтрованием. Содержание урана в фильтратах определяли люминесцентным методом с пределом обнаружения $\sim 10^{-9}$ грамм химического элемента на пробу. Для этого из фильтратов его осаждали в виде фосфатов урана (IV) в присутствии оксихлорида циркония как соосадителя. Полученный осадок прокаливали при температуре 800 °С и смешивали с фторидом натрия, смесь перетирала до состояния порошка, из которого затем готовили счетные образцы. Определение концентрации урана данным методом основано на сравнении интенсивности их свечения со встроенными в прибор эталонами содержания урана.

Результаты и обсуждение

Лигнины растений разных таксономических классов могут существенно отличаться друг от друга по химическому составу, строению макромолекул и физико-химическим свойствам [3]. На начальном этапе исследований лигнина из конопли был использован метод ИК-Фурье-спектроскопии. При анализе ИК-спектра образца L–Cn (рис. 1а) следует отметить наличие широкой полосы в диапазоне 3650–3100 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями ОН-групп, включенных в водородную связь. Учитывая положение максимума этой полосы и ее асимметричность, можно заключить, что помимо алифатических ОН-групп, в этом лигнине присутствует достаточно большое количество гидроксильных фенольного типа.

Поглощение в диапазоне 3000–2700 cm^{-1} связано с валентными колебаниями С–Н-групп, входящими в метильные и метиленовые группы. Присутствие в структуре исследуемого лигнина этих групп подтверждается наличием спектральной полосы с максимумом при 1460 cm^{-1} (рис. 1б), обусловленной деформационными антисимметричными колебаниями CH_3 - и ножничными колебаниями CH_2 -групп, а также присутствием пика 1424 cm^{-1} , связанного со скелетными колебаниями ароматического кольца и ножничными колебаниями CH_2 . Наиболее важные полосы поглощения, отражающие ароматическую природу образца L–Cn, представлены сигналами с максимумами при 1600 и 1512 cm^{-1} . Последняя полоса часто выбирается в качестве эталонной при расчете относительной интенсивности всех остальных полос поглощения ИК-спектров лигнинов. На спектре L–Cn можно обнаружить сигналы, свидетельствующие

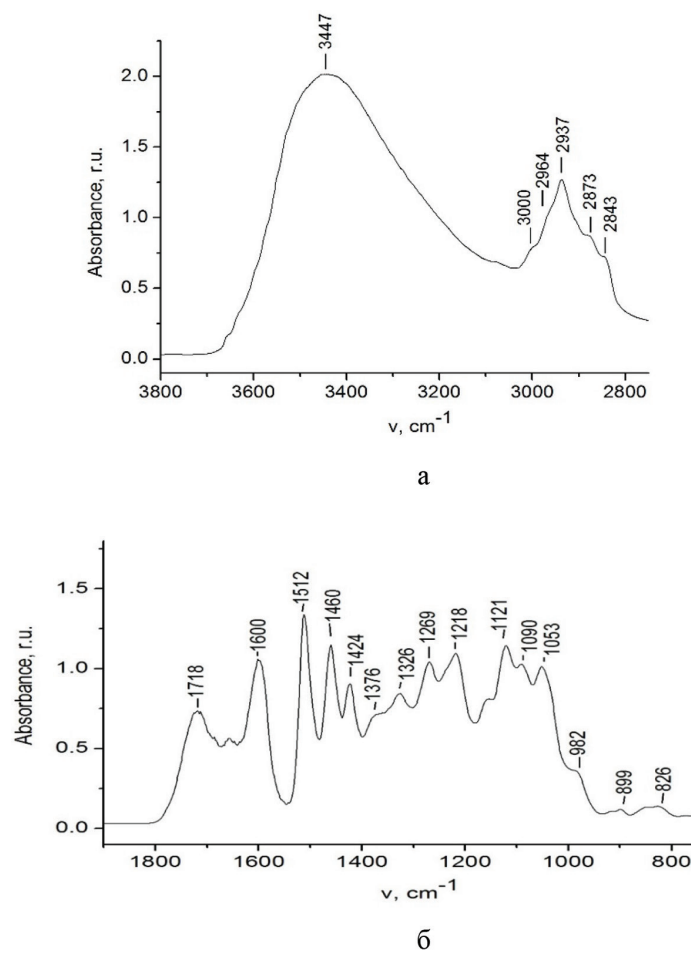


Рис 1. ИК-спектр образца лигнина L–Cn в диапазонах частот 3800–2700 cm^{-1} (а) и 1900–700 cm^{-1} (б)

Fig 1. The IR spectrum of the L–Cn lignin sample in the frequency ranges 3800–2700 cm^{-1} (a) and 1900–700 cm^{-1} (b)

о наличии монолигнолов всех трех основных типов: гваяцильных (G), сиригильных (S) и *p*-кумаровых (H). Так, полоса поглощения с максимумом при 1121 cm^{-1} связана с колебаниями сиригильного кольца [9]. Плечо при 1158 cm^{-1} обусловлено деформационными колебаниями C–H в структурах H-типа, а полоса 822 cm^{-1} свидетельствует о наличии структур гваяцильного типа. Присутствие G-структур подтверждается также сильной полосой при 1269 cm^{-1} ; полоса при 1326 cm^{-1} указывает на наличие в макромолекулах этого лигнина S-структур. Последняя полоса формируется в результате плоскостной деформации сиригильного кольца и колебаний связи $\text{C}_{\text{ар}}\text{--O}$ в метоксильной группе [8]

Помимо информации о композиционном составе ИК-спектры позволяют выявить данные о функциональных группах. Так, полоса 1718 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями C=O связи в несопряженных кетонах, карбонильных и карбоксильных группах. Плечо при 1376 cm^{-1} объясняется наличием фенольной группы, образующейся в результате частичного расщепления $\alpha\text{--O--4'}$ и $\beta\text{--O--4'}$ -связи. Слабая интенсивность этого сигнала свидетельствует о том, что применяемый метод выделения лигнина из конопли не привел к существенному разрыву эфирных

связей в его макромолекулах. Из особенностей ИК-спектра этого материала необходимо отметить наличие плеча при 982 см^{-1} , что говорит о заметном количестве транс-НС=СН связей в алкильных цепочках. С учетом всех наблюдаемых полос исследуемый образец следует отнести к лигнинам GSH-типа. Расчеты, проведенные по методике [9], позволили рассчитать относительное количество структурных единиц различного типа. Установлено, что в этом лигнине из конопли число G-единиц составляет 61,0 %, число S-единиц равно 36,3 %, а H-единиц – 2,7 % (табл. 1). Преобладание гваяцильных структур в конопляных лигнинах подтверждается

Таблица 1. Количество S-, G- и H-единиц по данным спектральных исследований

Table 1. The number of S-, G- and H-units according to spectral research data

Образец	Методы	Структурные единицы			
		G	S	H	S/G
L–Cn	ИКС	61,0	36,3	2,7	0,60
L–Cn	2D-ЯМР	49,9	39,9	10,2	0,79
Лигнин Cannabis sativa *	ПХМС	41	30	29	0,73

* Согласно [11].

литературными данными [10]. Очевидно, что исследуемый полимер является типичным образцом гваяцил-сирингил-*n*-кумарового типа, весьма похожим на лигнины злаковых растений из пшеницы, овса и ржи. Например, лигнин, выделенный из соломы ржи характеризуется следующим композиционным составом: G 45 %, S 31 %, H 24 % [11].

2D-ЯМР спектроскопия позволяет получить дополнительные сведения о химической структуре лигнина L–Cn. На спектре 2D HSQC ЯМР выявлены характерные сигналы различных ароматических и алкильных фрагментов макромолекул лигнина. На рис. 2а представлена область HSQC спектра $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 50–90 / 2.0–6.0 м.д. с сигналами кислородсодержащих алифатических фрагментов лигнина. Анализ спектров HSQC в этой области (табл. 2) свидетельствует о наличии нескольких типов межмономерных связей в макромолекулах исследуемого лигнина.

Как показывает анализ, сигналы атомов α , β и γ положений пинорезинольного типа заметно интенсивнее соответствующих сигналов β -О-4 структурных единиц (область δC 80–85 м.д. и δH 4.0–4.8 м.д.). Согласно полученным данным, рассчитанным по интегральной интенсивности соответствующих сигналов (табл. 2), количество структур типа А составляет всего 22, 8 % (табл. 3). Для сравнения в лигнинах древесных пород количество β -О-4 достигает 70 %, а в травянистых лигнинах оно может превышать 90 % [14]. Можно предположить, что столь низкое количество эфирных связей в лигнине L–Cn является результатом деструктивных процессов в ходе щелочной варки растительного сырья. Однако этому противоречат результаты сравнительных исследований [12] пшеничных лигнинов, выделенных щелочным и ферментативным методами. Как видно из табл. 3, указанные образцы лигнинов мало отличались друг от друга по количеству β -О-4 структурных единиц. Аналогичный результат получен в работе [13], из которой следует, что лигнин молотой древесины и сульфатный сосновый лигнин содержали соответственно 58,6 и 55,9 % структурных фрагментов этого типа. Эти примеры по-

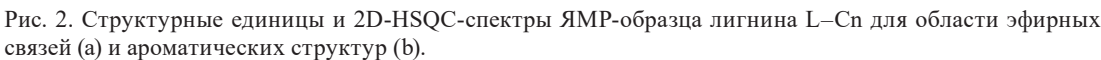


Table 2. Correlation of $\delta C/\delta H$ correlation signals on the HSQC spectrum of L-Cn

– 522 –

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

Условное обозначение	$\delta\text{H} / \delta\text{C}$, м.д.	Отнесение
X_3	74.5 / 3.34	C_3/H_3 β -D-ксилопиранозы (X)
X_4	76.0 / 3.59	C_4/H_4 β -D-ксилопиранозы (X)
X_5	63.5 / 3.50	C_5/H_5 β -D-ксилопиранозы (X)
$\text{X}'_{2,3}$	73.2 / 4.55	C_1/H_1 3- / 2-O-ацетил- β -D- ксилопиранозы
$\text{S}_{2,6}$	104.0 / 6.65	$\text{C}_{2,6}/\text{H}_{2,6}$ сиригильных единиц (S)
$\text{S}'_{2,6}$	107.5 / 7.24	$\text{C}_{2,6}/\text{H}_{2,6}$ $\alpha=\text{O}$ сиригильные единицы (S')
G_2	111.0 / 6.94	C_2/H_2 гваяцильных единиц (G)
G'_2	112.9 / 7.52	C_2/H_2 $\alpha=\text{O}$ гваяцильные единицы (G')
G_5	115.8 / 6.79	C_5/H_5 гваяцильных единиц (G)
G_6	119.2 / 6.80	C_6/H_6 гваяцильных единиц (G)
FA_2	111.0 / 7.43	C_2/H_2 феруловой кислоты (FA)
$\text{H}_{3,5}$	114.5 / 6.45	$\text{C}_{3,5}/\text{H}_{3,5}$ <i>para</i> -гидроксифенильных единиц (H)
FA_β	115.4 / 6.49	$\text{C}_\beta/\text{H}_\beta$ феруловой кислоты (FA)
FA_6	123.5 / 7.55	C_6/H_6 феруловой кислоты (FA)
$\text{H}_{2,6}$	128.7 / 7.23	$\text{C}_{2,6}/\text{H}_{2,6}$ <i>para</i> -гидроксифенильных единиц (H)
I_α	129.5 / 6.47	$\text{C}_\alpha/\text{H}_\alpha$ коричневого спирта (I)
I_β	128.0 / 6.35	$\text{C}_\beta/\text{H}_\beta$ коричневого спирта (I)
FA_α	144.1 / 7.62	$\text{C}_\alpha/\text{H}_\alpha$ феруловой кислоты (FA)

казывают, что в условиях щелочных варок β -алкил-арил-эфирные связи могут быть достаточно устойчивыми. Исходя из вышеуказанного, можно констатировать такую уникальную особенность конопляного лигнина, как очень низкое количество β -O-4 структурных единиц. Лигнин из конопли имеет ещё одну специфику, которая проявляется в значительном количестве пинорезинольных структур типа β - β , достигающем 62 %. Для сравнения: в других лигнинах GSH-типа количество пинорезинольных структур не превышает 10 % [14, 15]. Таким образом, детальный анализ ЯМР-спектров позволил обнаружить уникальные характеристики лигнина конопли. Главной особенностью его макромолекул является доминирование пинорезинольных структур (C), а не β -алкил-арил-эфирных структур типа A, как в лигнинах других растений (табл. 3).

2D-ЯМР-спектроскопия позволяет получить информацию и о терминальных группах макромолекул. Так, в качестве одного из вариантов концевых звеньев макромолекул лигнина конопли могут выступать структуры фенилглицерина. Их наличие подтверждается как сигналами атомов пропановой цепочки α , β и γ положений [16] на спектре HSQC, так и кросс-корреляциями на спектрах HMBC ($\delta\text{C PG}\alpha / \delta\text{H G}_2$: 74.1/6.68 м.д., $\delta\text{C PG}\alpha / \delta\text{H PG}\gamma$: 74.1/3.4 м.д.) и COSY (4.43 / 3.55 м.д., 3.55 / 3.40 м.д.). Кроме того, исследуемый препарат лигнина содержит значительное количество звеньев β -D-ксилопиранозы (X). Характерные сигналы β -D-ксилопиранозы на рис. 2а обозначены как: X_2 ($\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 73.2 / 3.12 м.д.), X_3 ($\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 74.5 / 3.34 м.д.), и X_4 ($\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 76.0 / 3.59 м.д.). Присутствие и интенсивность этих сигналов указывают на то, что

Таблица 3. Количество структурных единиц различных типов по результатам интегрирования C/H корреляционных сигналов HSQC спектра, %

Table 3. Number of structural units of various types based on the results of integration of C/H correlation signals of the HSQC spectrum, %

Образец	A (β -O-4)	B (β -5)	C (β - β)
L–Cn	22,8	15,0	62,2
Лигнин пшеницы <i>Triticum</i> *	90,6/96,9	0,87/0	8,6/3,1
Лигнин сосны <i>Pinus</i> **	55,94/58,62	20,28/27,59	17,48/13,79

* Согласно [13]. В числителе данные для щелочного, в знаменателе для малоизмененного лигнина

** Согласно [14]. В числителе данные для сульфатного лигнина, в знаменателе для ЛМД

ксиан, по-видимому, ковалентно соединен с макромолекулой, что затрудняет его удаление в процессе делигнификации.

Особый интерес представляет информация о количественном распределении мономерных структурных единиц (монолигнолов) различных типов. В области ароматики (δ H / δ C 5,5–9,0 / 95–160 м.д.) выявлены сигналы гваяцильных, сиригильных и р-кумаровых структур (рис. 2b). Путем интегрирования сигналов были получены данные о количестве этих фенилпропановых единиц. Согласно расчетам, число G-единиц составляет 49.9 %, количество S-единиц равно 39.9 %, а H-единиц – 10.2 % (табл. 1). Таким образом, результаты 2D-ЯМР вполне согласуются с результатами по ИК-Фурье-спектроскопии, свидетельствующими о том, что исследуемый образец L–Cn относится к лигнинам GSH-типа с преобладанием гваяцильных единиц (показатель S/G равен 0.79). Этот вывод не противоречит результатам ранее проведенного исследования лигнина конопли [11] с использованием пиролизической хромато-масс-спектрометрии (ПХМС), согласно которым показатель S/G равен 0.73.

Итак, исследование химической структуры лигнина конопли свидетельствует об уникальном строении этого биополимера с точки зрения количественного набора основных димерных элементов: β -алкил-арил-эфирных структур, пинорезинолов и фенилкумаранов. В связи с этим возникает вопрос о практической значимости лигнина L–Cn. Как свидетельствует анализ литературных данных, препараты различных лигнинов обладают хорошими адсорбционными свойствами и представляют интерес как потенциальные энтеросорбенты различных токсиантов. В следующем разделе статьи представлены результаты сорбционных экспериментов по извлечению микроколичеств урана-238 из водной среды в условиях, имитирующих *in vitro* желудочно-кишечный тракт млекопитающих.

Сорбционные свойства лигнина в отношении урана-238

С точки зрения поиска эффективных энтеросорбентов необходимо определять не только показатель первичной адсорбции А при pH 2 (имитация условий желудка), но и оценивать возможности протекания процессов десорбции в водных средах разного состава. Это позволит прогнозировать поведение препарата в различных отделах ЖКТ. На рис. 3 представлены результаты исследования сорбции–десорбции U-238 для образца лигнина конопли L–Cn, а также для сравнения образца лигнина из древесины рябины L–Sb.

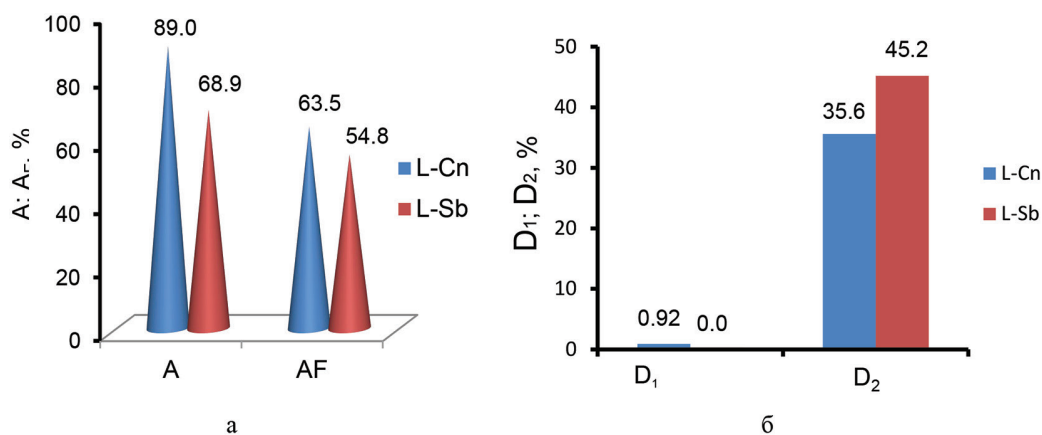


Рис. 3. Сравнение сорбционных характеристик лигнина конопли L-Cn и лигнина древесины рябины L-Sb по отношению к урану-238

Fig. 3. Comparison of sorption characteristics of L-Cn hemp lignin and L-Sb mountain ash lignin with respect to uranium-238

Как следует из рис. 3, образец конопляного лигнина характеризуется весьма высоким показателем первичной адсорбции A, достигающим почти 90 %. Для сравнения здесь приведены также наши результаты по оценке показателей сорбции для лигнина, выделенного из древесины рябины L-Sb. На основании полученных данных установлено, что значение показателя A для рябинового лигнина составляет лишь 68,9 %. Как правило [17], и как в данном случае, процессы сорбции в условиях микроконцентраций радионуклида в исходном растворе не могут обеспечить полное насыщение адсорбента. В связи с этим важное значение приобретает такое свойство сорбента, как прочная фиксация токсикантов в различных условиях. Это особенно важно в отношении энтеросорбентов, которые должны действовать в изменчивых условиях желудочно-кишечного тракта.

Как видно из рис. 3б, дистиллированная вода даже при длительном контакте (24 ч), практически не приводит к сколь-нибудь значимой десорбции U-238. Наличие в жидкой фазе примесей, особенно электролитов, может оказывать существенное влияние на прочность его фиксации в фазе сорбента. Как следует из полученных данных, в присутствии NaCl происходит весьма существенная десорбция радионуклида, и конопляный лигнин теряет 35,6 % от первоначально адсорбированного урана. В этих же экспериментальных условиях препарат лигнина L-Sb удерживает еще меньшее количество радиоактивного элемента. В конечном итоге показатель прочной адсорбции A_F для лигнина L-Cn равняется 63,5 %. Следует отметить, что, согласно литературным данным [18], это вполне приемлемый результат, указывающий на перспективность апробации этого вида лигнина в качестве энтеросорбента в экспериментах с использованием млекопитающих.

Заключение

Впервые проведено исследование химической структуры лигнина, выделенного из стеблей конопли *Cannabis sativa*. Методами ИК-Фурье- и 2D-ЯМР-спектроскопии показано, что исследуемый образец относится к лигнинам гваяцил-сирингил-*p*-кумарового типа. Установ-

лено, что уникальной особенностью лигнина конопли является аномально низкое количество β -О-4 структурных единиц и высокое количество пинорезинольных структур. Впервые проведено изучение сорбционных свойств лигнина конопли в отношении урана-238 и установлена его потенциальная пригодность для использования в качестве энтеросорбционного препарата.

Список литературы / References

- [1] Karche T. The application of hemp (*Cannabis sativa* L.) for a green economy: A review. *Turkish Journal of Botany* 2019, Vol. 43, P. 710–723. <https://doi.org/10.3906/bot-1907-15>
- [2] Lawson L., Degenstein L.M., Bates B., Chute W., King D., Dolez P.I. Cellulose textiles from hemp biomass: Opportunities and challenges. *Sustainability* 2022, Vol. 14, P. 15337. <https://doi.org/10.3390/su142215337>
- [3] Zhao J., Zhu M., Jin W., Zhang J., Fan G., Feng Y., Li Y. A comprehensive review of unlocking the potential of lignin-derived biomaterials: from lignin structure to biomedical application. *Journal of Nanobiotechnology* 2025, Vol. 23(1), P. 538. <https://doi.org/10.1186/s12951-025-03604-7>
- [4] Sadeghifar H., Ragauskas A.J. Lignin as a natural antioxidant: chemistry and applications. *Macromol.* 2025, Vol. 5(1), P. 5. <https://doi.org/10.3390/macromol5010005>
- [5] Hussain, A., Batool, M., Saeed, A., Alim-Un-Nisa Abidi S.H.I., Syed Q. Potentials of Cannabis as versatile additive in consumer, industrial and medicinal products and green synthesis of nanoparticles: A systematic review. *CABI Reviews* 2024. <https://doi.org/10.1079/cabireviews.2024.0023>
- [6] Smedley P.L., Kinniburgh D.G. Uranium in natural waters and the environment: Distribution, speciation and impact. *Applied Geochemistry* 2023, Vol. 148, P. 105534. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105534>
- [7] Evstigneev E. I. What is Lignin: Evolution of Views (A Review). *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 2025, Vol. 51(7), P. 2881–2903. <https://doi.org/10.1134/S 1068162025070398>
- [8] Деркачева О.Ю., Ишанходжаева М.М., Фёдоров А.В. Экспериментальное и теоретическое исследование ИК-спектров лигнинов. *Вестник СПбГУ. Физика и химия.* 2018, Т. 5 (63), С. 78–85. [Derkacheva O. Yu., Ishankhodzhaeva M.M., Fyodorov A.V. Eksperimental'noe i teoreticheskoe issledovanie IK-spektrov ligninov. *Vestnik SPBGU. Fizika i khimiya.* 2018. T. 5 s. 78–85. (In Russ.)]. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.201>
- [9] Карманов А.П., Деркачева О.Ю. Применение ИК-Фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений. *Химия растительного сырья* 2012, Т. 1, С. 61–70. [Karmanov A.P., Derkacheva O. Yu. Primenenie IK-Fur'e-spektroskopii dlya issledovaniya ligninov travyanistykh rastenij. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* 2012, Vol. 1, S. 61–70. (In Russ.)].
- [10] Gutiérrez A., Rodríguez I.M., del Río J.C. Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2006, Vol. 54(6), P. 2138–2144. <https://doi.org/10.1021/jf052935a>
- [11] Karmanov A.P., Derkacheva O. Yu., Kocheva L.S., Kanarsky A.V., Semenov E.I., Demin V.A., Bogdanovich N.I. Sorption properties and chemical structure of lignins of some woody and herbaceous plants. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2023, Vol. 16(4), P. 595–607.
- [12] Jin D., Dong W., Zhang H., Ci Y., Hou L., Zang L., Lucia L. Comparison of structural characteristics of straw lignins by alkaline and enzymatic hydrolysis. *BioResources* 2019, Vol. 14(3), 5615–5629. <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.5615-5629>

- [13] Li S., Wu S., Wang Y., Jiang J., Zhang Y., Wang L. Effect of lignin extracted by different methods on the properties and structure of lignin/starch fiber membranes. *Industrial Crops and Products* 2025, Vol. 224, 120400. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120400>.
- [14] Karmanov A.P., Ermakova A.V., Raskosha O.V., Bashlykova L.A., Rachkova N.G., Kocheva L.S. Structure and Biomedical Properties of Lignins (A Review). *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 2024, Vol. 50(7), P. 2657–2674. <https://doi.org/10.1134/S 106816202407001X>
- [15] Rosado M.J., Rencoret J., Marques G., Gutiérrez A., Del Río J.C. Structural Characteristics of the Guaiacyl-Rich Lignins From Rice (*Oryza sativa* L.) Husks and Straw. *Frontiers in Plant Science* 2021, Vol. 12. P. 195. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.640475>
- [16] Zhao C., Huang J., Yang L., Yue F., Lu F. Revealing Structural Differences between Alkaline and Kraft Lignins by HSQC NMR *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, Vol. 58, P. 5707 <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00499>
- [17] Kocheva L.S., Karmanov A.P., Vozniakovskii A.P., Rachkova N.G., Raskosha O.V. Nanocarbon Materials as New Generation Bio-Sorbents for the Extraction of Trace Uranium from Aqueous Media. *Russian Journal of General Chemistry* 2025, Vol. 95(2), S 512–S 521. <https://doi.org/10.1134/S 1070363225140051>
- [18] Shujun Yu, Xiangxue Wang, Xiaoli Tan, Xiangke Wang. Sorption of radionuclides from aqueous systems onto graphene oxide-based materials: a review. *Inorg. Chem. Front.* 2015, Vol. 2, P. 593–612 <https://doi.org/10.1039/C 4QI00221K>

EDN: MZLKGS

УДК 547.791.6

The Sodium Alcoholate/Alcohol/DMSO System in the Reaction of Cyanoacetic Ether with Alkyl Azides

Svetlana V. Strokova*, Elena Yu. Shumilova,
Maksim A. Lenskiy, Sergey V. Sysolyatin
*Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies SB RAS
Biysk, Russian Federation*

Received 31.03.2026, received in revised form 25.05.2026, accepted 28.08.2026

Abstract. The sodium alcoholate/alcohol/DMSO system made it possible to obtain 5-amino-1-benzyl-1,2,3-triazole-4-carboxylates with high yields and with a purity of raw materials above 95 % (HPLC) by reaction of benzyl azide with cyanoacetic ether. These conditions are more effective than those previously described. It is shown that the developed system is too aggressive for 2-(azidomethyl)-1H-benzimidazole and 2-azidoacetamide.

Keywords: 5-amino-1,2,3-triazoles, cyanoacetic ether, benzyl azide, DMSO.

Foundation. The work was carried out as part of the basic project No. 124021200030–7 “Development of methods for the synthesis of biologically active substances and technologies for their production based on nitrogen-containing polycyclic compounds” using the equipment of the Biysk Regional Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPET SB RAS, Biysk).

Acknowledgements. The authors express their gratitude to the Chemical Research Center of the Collective Use Facility of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences for conducting spectral and analytical measurements.

Citation: Strokova S. V., Shumilova E. Yu., Lenskiy M. A., Sysolyatin S. V. The Sodium Alcoholate/Alcohol/DMSO System in the Reaction of Cyanoacetic Ether with Alkyl Azides. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 528–535. EDN: MZLKGS



Система алкоголят натрия/спирт/ДМСО в реакции цианоуксусного эфира с алкилазидами

С. В. Строкова, Е. Ю. Шумилова,
М. А. Ленский, С. В. Сысолятин

*Институт проблем химико-энергетических технологий
Российской академии наук
Российская Федерация, Бийск*

Аннотация. Система алкоголят натрия/спирт/ДМСО позволила получить 5-амино-1-бензил-1,2,3-триазол-4-карбоксилаты с высокими выходами и с чистотой сырцов выше 95 % (ВЭЖХ), реакцией бензилазида с цианоуксусным эфиром. Данные условия являются более эффективными в сравнении с ранее описанными. Показано, что разработанная система слишком агрессивна для 2-(азидометил)-1Н-бензоимидазола и 2-азидоацетамида.

Ключевые слова: 5-амино-1,2,3-триазолы, цианоуксусный эфир, бензилазид, ДМСО.

Финансирование. Работа выполнена в рамках базового проекта № 124021200030–7 «Разработка методов синтеза биологически активных веществ и технологий их получения на основе азотсодержащих полициклических соединений» при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Благодарности. Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Цитирование: Строкова С. В., Шумилова Е. Ю., Ленский М. А., Сысолятин С. В. Система алкоголят натрия/спирт/ДМСО в реакции цианоуксусного эфира с алкилазидами. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 528–535. EDN: MZLKGS

Введение

Разнообразная биологическая активность 1,2,3-триазолов [1] и наличие выпускаемых препаратов на их основе (руфинамид, тазобактам и др.) обуславливает высокий интерес к развитию методов их синтеза.

Одним из удобных способов получения 1,2,3-триазолов является реакция СН-кислот (β -кетоефиры, акролеины, винилсульфоны, акрилаты, нитроалканы и др.) с алкил и ариламидами. Преимуществом такого подхода является возможность одnoreакторного синтеза 1,2,3-триазолов, в некоторых системах основание/растворитель, из галогеналканов [2] или спиртов [3], что освобождает от выделения токсичных азидов. Также следует отметить, что в данном методе выбор условий реакции оказывает существенное влияние на селективность и выход 1,2,3-триазолов [4].

Несмотря на большое количество исследований по синтезу 1,2,3-триазолов, получение отдельных производных всё ещё вызывает сложности. В частности, настоящая работа посвя-

щена разработке более эффективного метода синтеза сложных эфиров 5-амино-1-бензил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты.

Основная часть

Известно, что для получения 5-амино-1,2,3-триазолов используют 2-цианоацетоамид, малонитрил, 2-цианоуксусную кислоту и её эфиры [5–9]. Наиболее распространёнными условиями для их реакции с азидами являются системы спирт/алкоголят натрия и ДМСО/ K_2CO_3 [5–9]. В последней, как правило, достигаются более высокие выходы продуктов [5–9]. Исключением является реакция цианоуксусного эфира (I) с бензилазидом (II), которая в условиях ДМСО/ K_2CO_3 не протекает (рис. 1) [7].

Проведение данной реакции в среде ДМФА/вода при 120 °С в течение 48 ч позволяет выделить продукт с выходом 8 % методом колоночной хроматографии [10]. При этом в системе этилат натрия/этанол этил-5-амино-1-бензил-1,2,3-триазол-4-карбоксилат (III) получен с выходом 25 % в виде полукристаллической массы (видимо, загрязнённой бензилазидом или продуктами его разложения). Очистка позволила выделить кристаллическую форму III с выходом 16 % [8].

При использовании каталитической системы метилат натрия/метанол было выделено 7,5 % перэтерифицированного в метиловый эфир III. Данные результаты могут быть связаны как с различной основностью алкоксид-ионов, так и с температурой реакции.

Основываясь на том, что амины в ДМСО могут создавать более благоприятные условия для образования 1,2,3-триазолов [11–13], реакция цианоуксусного эфира с бензилазидом была исследована с триэтиламином и пирролидином в ДМСО. Как и в предыдущих использованных системах, реакционная масса с течением времени изменяла окрашивание с прозрачного раствора в жёлтый, а затем в оранжевый. Однако продукт в данных условиях не был выделен.

Известно, что в апротонных растворителях основность выше, поскольку в них отсутствует сольватация оснований через водородные связи. Поэтому было рассмотрено использование метилата натрия в среде ДМСО в реакции бензилазида с цианоуксусным эфиром при небольшой температуре 40–45 °С, для предотвращения побочных процессов. В данных условиях наблюдалось интенсивное газовыделение и разогрев, что свидетельствует о смещении реакции в сторону образования побочных продуктов. Это также приводит к осмолению реакционной массы и осложнению выделения целевого продукта. Однако в этих условиях удалось выделить 22 % целевого метилового эфира 5-амино-1-бензил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты. Эти результаты показали, что в среде ДМСО основность слишком высока, и метоксид-ион вступает в другие побочные процессы. Полученные результаты, которые представлены в табл. 1, позволили предположить, что оптимальная основность для этой реакции может быть достигнута

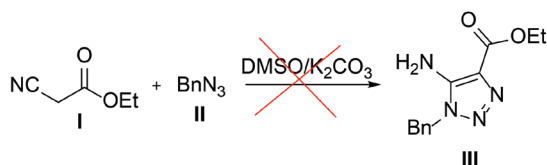


Рис. 1. Схема реакции цианоуксусного эфира с бензилазидом

Fig. 1. Scheme of reaction of cyanoacetic ether with benzyl azide

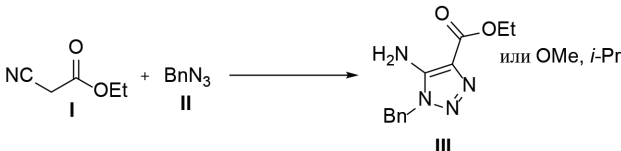
в комбинированной среде из ДМСО и спирта с алкоголятом натрия. В качестве спирта первоначально исследовали метанол, поскольку, как и он, так и метилат натрия являются доступными реагентами.

Проведение сравнительной оценки условий синтеза (табл. 1) показало, что введение ДМСО в систему MeONa/MeOH позволяет повысить выход метилового эфира 5-амино-1-бензил-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты. При соотношении растворителей 1:1 выход продукта составил 49 % за 2 ч при 60–65 °С. Вероятно, такая комбинированная среда создаёт наиболее оптимальные условия. В частности, метанол, частично сольватируя нуклеофил, подавляет побочные процессы, а ДМСО обеспечивает достаточную реакционную способность.

С целью исследования влияния основности алкоголят иона на выход продукта была исследована система *i*-PrONa/*i*-PrOH/ДМСО (табл. 1). Следует отметить, что в данной системе было увеличено количество растворителей из-за низкой растворимости изопропилата натрия в спирте. Выход продукта в исследованных условиях составил 47 %, что является сопоставимым с результатами в системе MeONa/MeOH/ДМСО. Таким образом, в системе ДМСО/спирт

Таблица 1. Выходы продукта **III** при использовании различных каталитических систем

Table 1. Yields of product **III** using various catalytic systems

					
№	Растворитель, (мл/г)	Катализатор, экв	t, °C	T, ч	Выход III , %
1	MeOH (6)	MeONa (1,0)	65	3	7,5
2	MeOH (6)	MeONa (1,0)	65	6	7,5
1	ДМСО (6)	Et ₃ N (0,2)	70–75	18	0
2		Пирролидин (0,2)	70–75	18	0
3		MeONa (1,5)	45–50	2	22,0
4		MeONa (3,0)	45–50	2	0
5	ДМСО/MeOH (1:5)	MeONa (1,5)	60–65	2	28,3
6		MeONa (3,0)	60–65	2	28,9
7			60–65	6	28,9
8	ДМСО/MeOH (2:4)	MeONa (1,5)	60–65	2	43,8
9	ДМСО/MeOH (3:3)	MeONa (1,5)	60–65	2	49,4
10		MeONa (1,5)	60–65	5	49,8
11		MeONa (3,0)	60–65	2	46,0
12		MeONa (1,5)	70–75	2	45,5
13		MeONa (1,5)	40–45	2	28,5
14			40–45	5	44,0
15	ДМСО/MeOH (4:2)	MeONa (1,5)	60–65	2	43,8
16	ДМСО/<i>i</i>-PrOH (11,5:11,5)	<i>i</i>-PrONa (1,5)	60–65	2	47,3

выбор алкоголят-иона не является определяющим. Тем не менее не исключено дальнейшее увеличение выхода целевого продукта за счёт использования других систем основание/растворитель.

Следует отметить, что помимо более высокого выхода, система на основе спирта и ДМСО позволяет выделять из реакционной массы продукт с чистотой выше 95 % (ВЭЖХ) в виде белого порошка, в сравнении с полукристаллической коричневой массой из системы EtONa/EtOH. Кроме того, использование ДМСО позволяет получать 1,2,3-триазол одnoreакторно из бензилхлорида, по аналогии с получением 1,2,3-триазолов в системе K_2CO_3 /ДМСО [2]. Такой подход освобождает от выделения токсичного бензилазида и уменьшает количество операций.

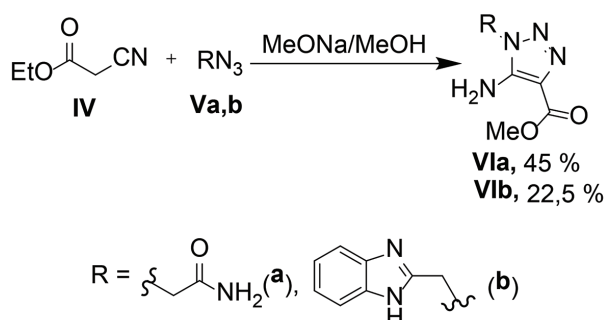


Рис. 2. Схема реакции цианоуксусного эфира с 2-азидоацетамидом и с 2-(азидометил)-1H-бензоимидазолом
 Fig. 2. Scheme of reaction of cyanoacetic ether with 2-azidoacetamide and with 2-(azidomethyl)-1H-benzimidazole

Разработанные условия были применены к триазолам, которые с невысокими выходами образуются в системе метилат натрия/метанол (рис. 2) [14].

Реакция 2-(азидометил)-1H-бензоимидазола (**Vb**) с цианоуксусным эфиром в системе MeONa/MeOH/ДМСО не привела к образованию целевого продукта. Более того, в аналогичных условиях с 2-азидоацетамидом (**Va**) выход продукта составил лишь 16 %, что ниже, чем в стандартной среде – метилат натрия/метанол. Эти результаты указывают на то, что для использованных азидов, содержащих электронодефицитные или гетероароматические фрагменты, система с ДМСО оказалась чрезмерно агрессивной, что привело к значительному увеличению доли побочных процессов. Это позволяет предположить, что её использование может быть ограничено субстратами определенного типа. Для расширения применимости метода необходимы дальнейшие исследования с другими азидами.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали при комнатной температуре на спектрометрах «Bruker» AV-400 (рабочие частоты 400,13 МГц (^1H) и 100 МГц (^{13}C)) и AV-600 (рабочие частоты 600,30 МГц (^1H) и 150,96 МГц (^{13}C)). Химический сдвиг указан в миллионных долях, спин-спиновое взаимодействие (J) указано в Гц. Инфракрасный спектр был получен на приборе Инфралюм ФТ-801. Температура плавления определялась с использованием прибора Stuart SMP30. Элементный анализ выполнили на приборе Flash EA 1112. Диметилсульфоксид перед использо-

ванием перегоняли над NaOH, а затем над гидридом кальция.

ВЭЖХ анализ осуществляли на приборе «Agilent 1260» (предварительная колонка 2.1×12.5 мм, сорбент – «Zorbax Bonus RP», фр. 5 µm; колонка 3.0×150 мм, сорбент – «Zorbax Bonus RP», фр. 5 µm., УФ-детектор (λ=210 нм). Анализ проводили с использованием градиентного элюирования. Скорость потока 0.35 мкл/мин. Проба 2 мкл. Элюент А – 0.2 % раствор ортофосфорной кислоты, элюент Б – ацетонитрил. Общее время анализа 40 мин). В табл. 2 представлена использованная в работе методика для ВЭЖХ анализа.

Таблица 2. Режим элюирования

Table 2. Elution mode

Время, мин	А, %	Б, %
0	95	5
5	95	5
15	80	20
20	70	30
30	50	50
35	95	5

Метил-5-амино-1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксилат

К 2.7 г (0.02 моль) бензилазида и 2.29 г (0.02 моль) цианоуксусного эфира в 15 мл ДМСО прикапывали свежеприготовленный метилат натрия (0,03 моль) в метаноле (0.7 г натрия в 16 мл метанола) в течение 5–10 мин. Реакционную массу выдерживали при 60–65 °С в течение 2 ч, затем охлаждали до 5 °С и заливали 10-кратным количеством воды. Выпавший твёрдый продукт промывали водой с получением триазола в виде светло-бежевого твёрдого вещества. Выход 2,32 г (49,36 %). Температура плавления сырца 176 °С (содержание основного вещества 95 %, ВЭЖХ). После перекристаллизации из этанола температура плавления составила 186 °С (содержание основного вещества 99 %, ВЭЖХ). ВЭЖХ 25 мин. ИК-спектр: 689,704, 734, 1633, 1688, 3125, 3176, 3239, 3286, 3457. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆) δ, м.д.: 3.77 с (3H, CH₃), 5.44 с (2H, CH₂), 6.67 с (2H, NH₂), 7.20 д (2H, Ph, J = 8 Гц), 7.30 т (1H, Ph, J = 8 Гц), 7.36 т (2H, Ph, J = 8 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆) δ, м.д.: 48.32, 50.77, 118.97, 127.29, 127.72, 128.61, 135.72, 146.28, 162.00. Найдено, %: С, 59.07; Н, 5.56; N, 24.51; О, 10.86. Вычислено, %: С, 58.53; Н, 5.73; N, 22.75; О, 12.99.

Изопропил-5-амино-1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-карбоксилат

К 2.66 г (0.02 моль) бензилазида и 2.29 г (0.02 моль) цианоуксусного эфира в 50 мл ДМСО прикапывали свежеприготовленный изопропилат натрия (0,03 моль) в ИПС/ДМСО (0.7 г натрия в 59 мл ИПС и 7 мл ДМСО) в течение 5–10 мин. Реакционную массу выдерживали при 60–65 °С в течение 2 ч, затем охлаждали до 5 °С и заливали 10-кратным количеством воды. Выпавший твёрдый продукт промывали водой с получением триазола в виде светло-бежевого твёрдого вещества. Выход 2,46 г (47,31 %). Температура плавления 172 °С (содержание основного вещества 93 %, ВЭЖХ). После перекристаллизации из ИПС температура плавления составила 176 °С (содержание основного вещества 96 % и 4 % этилового эфира 5-амино-1-бензил-1H-1,2,3-триазол-4-карбоновой кислоты (ВЭЖХ)). ВЭЖХ 31 мин. ИК-спектр: 700, 1623, 1706, 3148, 3178, 3231, 3276, 3456. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆) δ, м.д.: 1.28 д (6H, CH₃), 5.11 септет (1H, CH, J = 6 Гц), 5.44 с (2H, CH₂) 6.56 с (2H, NH₂), 7.21 д (2H, Ph, J = 6 Гц), 7.29 т (1H, Ph, J = 6 Гц), 7.35 т (2H,

Ph, $J = 6$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6) δ , м.д.: 21.77, 48.31, 66.80, 119.24, 127.30, 127.70, 128.58, 135.71, 146.31, 161.38.

Заключение

Была проведена сравнительная оценка реакции цианоуксусного эфира с бензилазидом в различных системах основание/растворитель. Впервые показано, что комбинация растворителей ДМСО/спирт с использованием в качестве основания алкоголята натрия позволяет получить метил- и изопропил-5-амино-1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-карбоксилаты с более высокими выходами и чистотой, в сравнении с описанными ранее методиками. Полученные данные открывают новые широкие возможности в синтезе 1,2,3-триазолов.

Список литературы / References

- [1] Cui W., Auoidate A., Wang S., Yu Q., Li Y., Yuan S. The 1,2,3-triazole ‘all-in-one’ ring system in drug discovery: a good bioisostere, a good pharmacophore, a good linker, and a versatile synthetic tool. *Expert Opinion on Drug Discovery* 2022. Vol. 17(11), P. 1209–1236.
- [2] Pokhodylo N.T., Savka R.D., Obushak M.D. Synthesis of (1*H*-1,2,3-Triazol-1-yl)acetic Acid Derivatives. *Russian Journal of Organic Chemistry* 2020. Vol. 6(8), P. 1421–1431.
- [3] Jin G., Zhang J., Fu D., Wu J., Cao S. One-pot, three-component synthesis of 1,4,5-trisubstituted 1,2,3-triazoles starting from primary alcohols. *European Journal of Organic Chemistry* 2012. Vol. 2012(28), P. 5446–5449.
- [4] Pokhodylo N.T., Shyyka O. Ya., Matyichuk V. S., Obushak M. D., Pavlyuk V. V. A Novel Base-Solvent Controlled Chemoselective Azide Attack on an Ester Group versus Keto in Alkyl 3-Substituted 3-Oxopropanoates: Mechanistic Insights. *ChemistrySelect* 2017. Vol. 2(21), P. 5871–5876.
- [5] Brand S., Cleghorn J. A., McElroy C. S., Robinson D. C., Torrie L. S., Spinks D., Norcross D., Thomson R. J., Wyatt P. G., Gilbert I. H. Discovery and Optimization of 5-Amino-1,2,3-triazole-4-carboxamide Series against *Trypanosoma cruzi*. *Journal of Medicinal Chemistry* 2017. Vol. 60(17), P. 7284–7299.
- [6] Izsák D., Klapötke T. M., Pflüger C. Energetic derivatives of 5-(5-amino-2*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-1*H*-tetrazole. *Dalton Transactions* 2015. Vol. 44(39), P. 17054–17063.
- [7] Cottrell I. F., Hands D., Houghton P. G., Humphrey G. R., Wright S. H. An improved procedure for the preparation of 1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazoles from benzyl azides. *Journal of heterocyclic chemistry* 1991. Vol. 28(2), P. 301–304.
- [8] Hoover J. R. E., Day A. R. Metabolite Analogs. VI. Preparation of Some Analogs of 4-Amino-5-imidazole-carboxamide. *J. Am. Chem. Soc.* 1956. Vol. 78(22), P. 5832–5836.
- [9] Golobokova T. V., Proidakov A. G., Kizhnyaev V. N. Selective Synthesis of Functionally Substituted 1,2,3-Triazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry* 2020. Vol. 56(3), P. 446–453.
- [10] Röder L., Nicholls A. J., Baxendale I. R. Flow hydrodediazonation of aromatic heterocycles. *Molecules* 2019. Vol. 24(10), P. 1996.
- [11] Danence L. J. T., Gao Y., Li M., Huang Y., Wang J. Organocatalytic Enamid-Azide Cycloaddition Reactions: Regiospecific Synthesis of 1,4,5-Trisubstituted-1,2,3-Triazoles. *Chemistry-A European Journal* 2011. Vol. 17(13), P. 3584–3587.

[12] Yeung D.K.J., Gao T., Huang J., Sun S., Guo H., Wang J. Organocatalytic 1,3-dipolar cycloaddition reactions of ketones and azides with water as a solvent. *Green Chemistry* 2013. Vol. 15(9), P. 2384–2388.

[13] Sokolnikova T.V., Proidakov T.V., Kizhnyaev V.N. Organocatalytic Enamine-Azide Addition Reaction in the Synthesis of 1,4,5-Trisubstituted 1,2,3-Triazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 57(3), P. 376–382.

[14] Строкова С.В., Ленский М. А., Вилисова Д. Н., Сысолятин С. В., Гулькикова М. В. Синтез и исследование новых 5-амино-1,2,3-триазолов как потенциальных противоопухолевых агентов. *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология* 2026. Т. 69(3), С. 96–104. [Strokov S. V., Lenskiy M. A., Vilisova D. N., Sysolyatin S. V., Gultikova M. V. New 5-amino-1,2,3-triazoles as potential antitumor agents synthesis and study. *ChemChemTech*. 2026. Vol. 69(3), P. 96–104. (In Russ.)]

EDN: OAQBKR

УДК 665.947.2

Production, Purification and Application of Extraction Rosin (A Review)

Yaroslav I. Ageev^{a*},
Tatiana G. Ovchinnikova^a, Evgeniya R. Bodrikova^b,
Oxana P. Taran^{a, c} and Boris N. Kuznetsov^{a, c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS, FRC KSC SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*JSC MC of the Biochemical Holding “Orghim”
Russian Federation, Nizhny Novgorod*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 01.09.2026, received in revised form 23.09.2026, accepted 30.09.2026

Abstract. This review systematizes recent advances in the production, purification, and practical applications of extraction rosin, a naturally renewable product derived from the resinous softwood. The extraction technologies using organic solvents, alkali solutions, and supercritical CO₂ are considered. The methods for refining extraction rosin, which improve its colour, thermal stability and chemical purity, are described, including selective furfural extraction, adsorptive purification on bleaching clays and activated carbon, as well as chemical modification methods (hydrogenation and disproportionation) which allow improving its physicochemical characteristics. Rosin and its derivatives are widely used in both traditional industries (paper, paints and varnishes, adhesives, electrical engineering, etc.) and emerging high-tech areas, such as the synthesis of polymer composites, surfactants and biofuels. Owing to its biocompatibility, biodegradability and film-forming properties, rosin and its derivatives are increasingly employed in biomedicine for the development of controlled drug delivery systems, antibacterial and biodegradable coatings.

Keywords: extraction rosin, composition, production, refining, application.

Acknowledgements. The study was carried out with the support of a grant from the Russian Science Foundation No. 26–93–20012, <https://rscf.ru/project/26–93–20012/>, with targeted funding (grant)

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: ageev.yi@icct.krasn.ru

from the Krasnoyarsk Regional Science Foundation, based at the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, and with co-financing from the qualified customer, Joint Stock Company «Management Company of the Biochemical Holding „Orkhim“».

Citation: Ageev Ya. I., Ovchinnikova T. G., Bodrikova E. R., Taran O. P., Kuznetsov B. N. Production, Purification and Application of Extraction Rosin (A Review). J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 536–555. EDN: OAQBKR



Получение, очистка и использование экстракционной канифоли (обзор)

**Я. И. Агеев^а, Т. Г. Овчинникова^а,
Е. Р. Бодрикова^б, О. П. Таран^{а, в}, Б. Н. Кузнецов^{а, в}**

*^аИнститут химии и химической технологии
СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН*

Российская Федерация, Красноярск

^бАО «УК «Биохимического холдинга «Оргхим»

Российская Федерация, Нижний Новгород

^вСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В обзоре систематизированы последние достижения в области получения, очистки и практического применения экстракционной канифоли – природного возобновляемого продукта переработки смолистой древесины хвойных пород. Рассмотрены технологии экстракции с использованием органических растворителей, щелочей и сверхкритического CO₂. Описаны методы очистки экстракционной канифоли, улучшающие ее цвет, термическую стабильность и химическую чистоту – селективная экстракция фурфуролом, адсорбционная очистка на отбельных глинах и активированном угле, а также методы химической модификации (гидрирование и диспропорционирование), позволяющие улучшить ее физико-химические характеристики. Канифоль и ее производные широко применяются как в традиционных отраслях промышленности (бумажная, лакокрасочная, клеевая, электротехническая и др.), так и в новых высокотехнологичных областях, включая синтез полимерных композитов, поверхностно-активных веществ и биотоплив. Благодаря своей биосовместимости, биоразлагаемости и пленкообразующим свойствам канифоль и ее производные все шире применяются в биомедицине для синтеза систем контролируемой доставки лекарств, антибактериальных и биоразрушаемых покрытий.

Ключевые слова: экстракционная канифоль, состав, получение, очистка, применение.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26–93–20012, <https://rscf.ru/project/26-93-20012/>, за счет целевого финансирования (гранта) Красноярского краевого фонда науки, на базе Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН и при софинансировании квалифицированного заказчика Акционерное общество «Управляющая компания Биохимического холдинга „Оргхим“».

Цитирование: Агеев Я. И., Овчинникова Т. Г., Бодрикова Е. Р., Таран О. П., Кузнецов Б. Н. Получение, очистка и использование экстракционной канифоли (обзор). Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 536–555. EDN: OAOBKR

Введение

Канифоль представляет собой сложную смесь органических соединений, преимущественно смоляных кислот, выделяемую из смолы хвойных деревьев. Она является хрупким, стекловидным аморфным веществом, окраска которого варьируется от светло-желтой до темно-красной и почти черной, в зависимости от степени очистки и природы исходного сырья [1]. Канифоль и продукты ее переработки находят широкое применение в разнообразных отраслях промышленности – от производства бумаги и лакокрасочных материалов до синтеза полимеров и фармацевтических препаратов [2, 3]. Уникальный набор полезных свойств делает канифоль привлекательным объектом для исследований, интерес к которым значительно вырос за последние десятилетия (рис. 1).

В зависимости от источника сырья и способа получения различают три основных вида канифоли: живичную, экстракционную и талловую. Живичная канифоль является продуктом перегонки живицы – смолы, которую собирают с живых сосен путем подсоски. Она традиционно считается наиболее качественной, отличается самым светлым цветом, повышенным кислотным числом и высокой температурой размягчения. Талловая канифоль – это побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства, извлекаемый из сырого таллового масла. Экс-

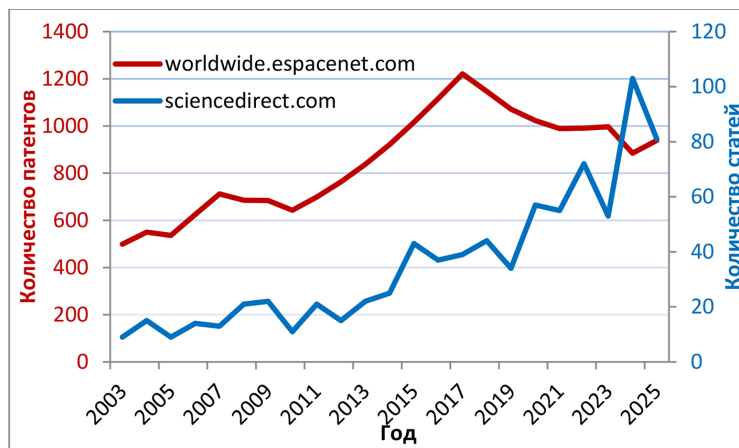


Рис. 1. Количество научных статей и патентных документов, содержащих ключевое слово «канифоль», за период с 2003 по 2025 годы

Fig. 1. The number of scientific articles and patent documents containing the keyword “rosin” between 2003 and 2025

тракционная канифоль представляет собой продукт, получаемый путем экстракции органическими растворителями (как правило, бензином) измельченной древесины, преимущественно пней и корней сосны. Традиционная технология ее получения включает измельчение сырья, экстракцию смолистых веществ, отделение растворителя и последующую дистилляцию для удаления летучих компонентов.

Экстракционная канифоль является одним из наиболее дешевых видов канифольных продуктов, поскольку позволяет утилизировать отходы лесозаготовок. Кроме того, ее производство не зависит от сезонности сбора живицы и не требует трудоемкого процесса подсочки живых деревьев. В то же время экстракционная канифоль уступает живичной по ряду качественных показателей: она имеет более темный цвет, пониженное кислотное число (150–155 против 165–175 у живичной) и более низкую температуру размягчения (52–58 °С против 66–70 °С у живичной) [4].

Канифоль содержит в основном один и тот же набор смоляных кислот, но наблюдаются существенные различия в их количественном составе (табл. 1). Смоляные кислоты относятся к группе абиединовой кислоты и группе пимаровой кислоты. Смоляные кислоты группы абиединовой кислоты легко подвергаются изомеризационным превращениям под воздействием тепла, света и кислотных агентов, легко окисляются на воздухе, а при температуре выше 200 °С подвергаются диспропорционированию. Кислоты пимаровой группы в тех же условиях более устойчивы. Экстракционная канифоль, по сравнению с живичной, имеет пониженное содержание смоляных кислот и содержит больше примесей, включая жирные кислоты. Поэтому экстракционная канифоль не используется в производстве высокосортных белых бумаг и неко-

Таблица 1 Химический состав канифоли [4]

Table 1. Chemical composition of rosin [4]

Соединения	Содержание в канифоли, %		
	Живичная сосновая	Экстракционная сосновая	Талловая
Абиединовая кислота	32.0–40.0	38.0–47.0	33.0–51.0
Неоабиединовая кислота	14.0–16.0	4.0–14.0	0.5–3.0
Дегидроабиединовая кислота	6.0–10.0	13.0–19.0	11.0–34.0
Дигидроабиединовая кислота	4.0–9.0	0.4–1.0	0.7–0.8
Левопимаровая и палкостровая кислоты	18.0–26.0	7.0–13.0	7.0–10.0
Пимаровая кислота	7.0–8.0	6.0–9.0	4.0–10.0
Изопимаровая кислота	5.0–8.0	5.0–8.0	6.0–14.0
Сандаракпимаровая кислота	<3.0	2.0–3.0	3.0–4.0
Жирные кислоты	0.4–0.7	7.0–9.0	4.0–15.0
Нейтральные вещества	2.0–4.0	5.2–8.0	7.0–16.0
Окисленные вещества	0.2–0.9	7.0–9.2	0.6–1.2
Соединения неустановленного строения	0.6–2.0	0.1–0.5	0.5–2.3

торых других ценных продуктов. Однако после соответствующей очистки (например, рафинирования фурфуролом) свойства экстракционной канифоли могут быть значительно улучшены.

Там, где требования к цвету и чистоте канифоли не столь жесткие (например, в производстве темных лакокрасочных материалов, резинотехнических изделий, мастик и флюсов), применение экстракционной канифоли вместо живичной является экономически оправданным.

Получение экстракционной канифоли

Современное производство экстракционной канифоли и скипидара включает следующие основные операции: измельчение древесины до щепы, экстрагирование смолистых веществ из щепы, переработка экстракта (мицеллы) на канифоль, скипидар, абиетиновую смолу и флотационное масло (рис. 2). Для достижения наиболее полного экстрагирования размер щепы не должен превышать 45X25X5 мм. Пылевую фракцию обычно отсеивают. Если проэкстрагированную древесину затем перерабатывают в целлюлозу, то следует использовать более крупную фракцию, так как свойства целлюлозы ухудшаются из-за укорачивания волокон. В качестве растворителя могут быть использованы различные органические жидкости: бензин, бензол, скипидар, хлорированные углеводороды, бутанол и др.

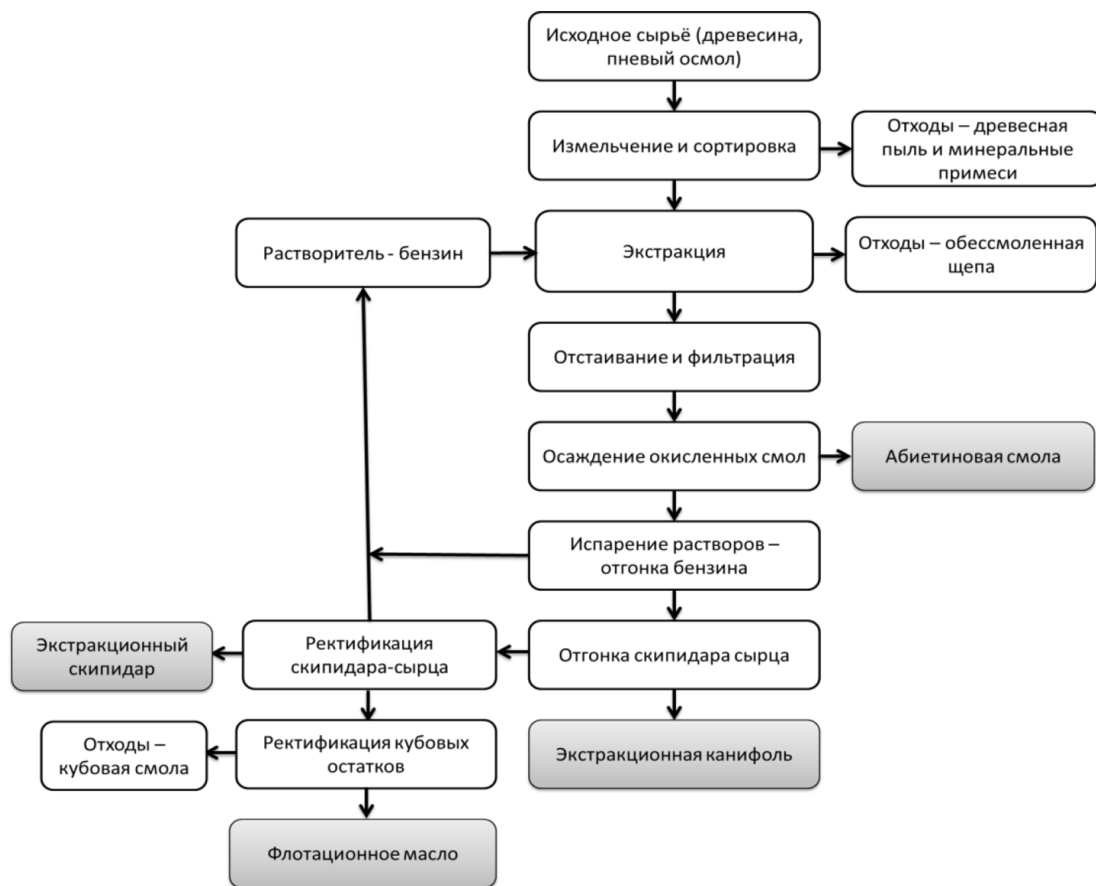


Рис. 2. Принципиальная схема канифольно-экстракционного производства [5]

Fig. 2. Schematic diagram of the rosin extraction production process [5]

Одним из простейших экстракционных аппаратов является экстрактор Мерца. При его использовании растворитель протекает сверху через щепу, загруженную в экстрактор, который работает по принципу экстрактора Сокслета. В зависимости от размеров установки в экстракторе при восьмичасовом обороте экстрагируется до 6 т сырья, для чего требуется 8 т растворителя. Потери растворителя составляют 0,7 %. В щепе остается при этом 0,75–0,9 % смолы.

Классическими методами экстрагирования смолистых веществ в промышленности являются батарейно-противоточная и батарейно-дефлегмационная экстракция. Время экстракции составляет 5–7 ч и определяется экономической целесообразностью. В качестве органических растворителей используется бензин марок БР, БЛХ, «нафта» и др. Присутствие в бензине большего количества высококипящих углеводородов положительно влияет на процесс, снижая выделение летучих веществ, повышая растворяющую способность и уменьшая потери растворителя, снижая пожароопасность помещений [6].

При батарейно-противоточной экстракции через батарею экстракторов снизу вверх непрерывно под давлением проходит растворитель. При батарейно-дефлагмационном способе растворитель подается в верхнюю часть всех экстракторов, в нижнюю часть поступают пары растворителя, обеспечивающие нагрев щепы и удаление содержащейся в ней воды. Движение исходной мицеллы от хвостового к головному экстрактору осуществляется за счет уменьшения подачи свежего растворителя в головной экстрактор и более интенсивного его кипячения, чем в хвостовом. Выключенные экстракторы освобождаются от остающегося растворителя паром [7].

Оригинальный подход к экстракции канифоли предложен в патенте [8], в котором в качестве экстрагента используются терпены, которые можно выделять из самого сырья. Метод реализуется в аппарате, включающем камеру обработки для контакта древесины с экстрагентом и дистилляционную камеру для разделения извлеченных канифоли и терпенов. Данный метод позволяет получать канифоль без остатков каких-либо реагентов и имеет повышенную эффективность: на экстракцию канифоли уходит в несколько раз меньше времени, чем при использовании других известных процессов экстракции растворителем (от 30 до 60 мин). Однако терпены при нагреве выше 150 °C склонны к изомеризации и полимеризации, особенно в присутствии смоляных кислот с образованием высокомолекулярных соединений, которые остаются в канифоли, изменяя ее состав.

Для выделения канифоли также используют горячие растворы щелочей вместо органических растворителей [9, 10]. Полученные растворы мыла высаливают и отстаивают в течение длительного времени. Выделение так называемого канифольного мыла сопровождается процессами самоокисления, что приводит к потемнению продукта. Решают данную проблему путем замены воздуха углекислым газом. Из полученных растворов канифольного мыла свободную канифоль можно выделить с помощью минеральных кислот или углекислоты. Недостатком данного метода является загрязнение сточных вод и дополнительные затраты на предотвращение окисления канифоли.

Эффективный метод извлечения канифоли – сверхкритическая экстракция (СКЭ) щепы углекислым газом (CO_2) [11, 12]. Важным преимуществом метода СКЭ является возможность управлять растворяющей способностью при вариации давления и температуры, а также низкая вязкость сверхкритического экстрагента, обеспечивающая более быстрый массообмен,

чем в жидкостях. Главным же недостатком, сдерживаемым промышленное применение СКЭ, служит высокая стоимость оборудования для проведения процесса при повышенном давлении (5–50 МПа). Установлена возможность получения сосновой живицы из древесины в форме монолитов массой до 75 г с применением чистого CO_2 при давлении менее 50 МПа в течение 4 ч, при этом выход экстрактивных веществ составил 10 % [12]. Использование соэкстрагента позволяет повысить эффективность процесса СКЭ диоксидом углерода. Так, добавление 10 % этанола позволило увеличить выход экстрактивных веществ из сосновых опилок с 93 до 97 % и снизить продолжительность процесса с 8 до 2 ч [13].

Методы очистки экстракционной канифоли

Современные методы очистки канифоли представляют собой сложный комплекс физико-химических процессов, направленных на удаление летучих (скипидар) и нелетучих (окрашенные соединения, нейтральные вещества) примесей. Отделение скипидара осуществляется преимущественно дистилляцией водяным паром, тогда как для удаления нелетучих примесей применяются методы селективной экстракции, адсорбции, сверхкритической экстракции и химической модификации. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и ограничения, а их выбор определяется требуемым качеством конечного продукта и экономическими соображениями. Наиболее перспективные «зеленые» технологии (сверхкритическая экстракция и комбинированные методы) позволяют достичь высокой степени очистки канифоли при минимальном воздействии на окружающую среду.

Наличие остаточного скипидара снижает температуру размягчения канифоли и придает ей липкость, поэтому он должен быть удален из канифоли практически полностью. В зависимости от способа получения канифоли отделение скипидара может происходить на разных стадиях технологического процесса (табл. 2).

Таблица 2. Основные методы удаления скипидара из канифоли

Table 2. Main methods for removing turpentine from rosin

Метод	Принцип действия	Преимущества и недостатки	Ссылки
Предварительная паровая обработка щепы	Пропускание острого пара (120–200 °С) через слой щепы до начала экстракции. Используется для выделения летучих терпенов на ранней стадии	Имеет низкую степень извлечения. Для повышения выхода и качества скипидара процесс ведут в разбавленном щелочном растворе	[14]
Паровая отгонка из экстракта	Раствор смолы в растворителе поступает в куб периодического действия или в непрерывно действующую канифолеварочную колонну, где растворитель и скипидар отгоняются перегретым паром от канифоли	Классический метод для производства. Недостаток заключается в том, что перегретый пар может ухудшать цвет канифоли	[7, 15]
Вакуум-отгонка	Испарение и отделение летучего скипидара от канифоли при нагреве и пониженном давлении	Улучшает цвет и качество как скипидара, так и канифоли за счет более мягкого температурного режима, однако данный метод связан с высокими капитальными затратами	[16–18]

При экстракционном способе получения канифоли скипидар из древесной щепы может быть удален путем предварительной обработки сырья перегретым паром. Обработку проводят при температуре около 150 °С для извлечения скипидара и масел, после чего проводят экстракцию канифоли органическим растворителем. Однако скипидар можно удалять непосредственно из экстракта в канифолеварочной колонне [7]. Известен также способ уваривания канифоли, включающий непрерывную отгонку скипидара из терпентина при пониженном давлении в две стадии с присадкой острого пара. Отгонку ведут при остаточном давлении 60–160 мм рт.ст. при температуре 130–160 °С на первой стадии и при 160–170 °С на второй [19]. При использовании некоторых методов, например экстракции щелочными растворами, скипидар переходит в эмульсию вместе с мылом и удаляется на последующих стадиях переработки [14].

В ряде случаев канифоль, выводимая из канифолеварочной колонны, все еще содержит хвостовые фракции скипидара, которые улетучиваются при разливе канифоли в бочки. Для удаления этих остатков применяют дегазацию. Современные методы основаны на использовании вакуума и подаче активных газов, который помимо высокой степени извлечения скипидара также позволяет сократить время дистилляции на 20–60 % [20]. В качестве активного газа обычно используется перегретый пар с температурой от 300 до 400 °С

После отделения скипидара канифоль содержит окрашенные окисленные соединения, нейтральные вещества и другие примеси, которые могут быть удалены с помощью физических методов (селективная экстракция, адсорбция, дистилляция) или химической модификации (гидрирование, диспропорционирование) (табл. 3).

Таблица 3. Методы очистки канифоли

Table 3. Methods of rosin purification

Метод	Краткое описание	Ссылки
Экстракция органическими растворителями	Обработка бензинового раствора канифоли селективным растворителем для удаления окрашенных соединений. Смоляные кислоты остаются в бензиновой фазе. Основные преимущества метода – это высокая селективность и простота оборудования. Соотношение бензина и растворителя может меняться для достижения нужной степени осветления продукта	[21]
Адсорбция	Раствор канифоли в бензине контактирует с сорбентом, который селективно удерживает окисленные вещества, а смоляные и жирные кислоты возвращают в процесс горячим растворителем. Главное преимущество метода – простота процесса, однако он менее селективен по сравнению с экстракцией	[22, 23]
Сверхкритическая экстракция CO ₂	Раствор канифоли в органическом растворителе экстрагируют CO ₂ при давлении 10–45 МПа. В сепараторе CO ₂ переходит в газ, осажая целевые компоненты. Недостатком является высокая стоимость оборудования	[24]
Гидрирование	Насыщение двойных связей смоляных кислот водородом в присутствии катализатора. Повышает стабильность к окислению, улучшает цвет и термостойкость. Недостатками являются сложность аппаратного оформления и дополнительные затраты на катализаторы	[25–29]
Диспропорционирование	Перераспределение водорода между молекулами смоляных кислот. Приводит к получению светлой и устойчивой к окислению канифоли, без изменения кислотного числа. Недостатками являются высокая температура, длительность процесса, дополнительные затраты на катализаторы	[30, 31]

Фурфурольная очистка стала первым коммерчески успешным методом рафинирования канифоли, которая позволила значительно улучшить цвет экстракционной канифоли. Принцип метода заключается в использовании фурфуrolа как селективного растворителя, который избирательно извлекает окрашенные окисленные соединения и ароматические компоненты, оставляя в бензиновой фазе очищенные смоляные кислоты. Классическая технология предполагает растворение канифоли в бензине с последующей обработкой фурфуролом. В результате образуются две жидкие фазы – фурфурольная, содержащая окрашенные вещества и окисленные смолы, и бензиновая, содержащая очищенную светлую канифоль.

Помимо фурфуrolа для очистки канифоли применяются и другие селективные растворители. К их числу относятся анилин, н-бутанол, жидкий диоксид серы, нитроалканы, например нитрометан. Более эффективными экстрагентами являются низшие гомологи (метанол лучше этанола), соединения с циклической структурой (фурфурол лучше ацетальдегида), а также вещества с полярными группами (ОН, NH₂, CHO). Также предложено использовать метиленхлорид для растворения смолы, после чего канифоль осаждают добавлением ацетонитрила [21]. Получаемая канифоль имеет светлый цвет, высокое кислотное число и низкое содержание неомыляемых веществ.

Наряду с жидкостной экстракцией для очистки канифоли применяют адсорбционные методы. В качестве сорбентов используют отбелные глины (фуллерова земля, бентонит, монтмориллонит, боксит), активированный уголь и другие пористые материалы. Раствор канифоли в бензине пропускают через слой сорбента или перемешивают с ним, при этом сорбент селективно удерживает окисленные вещества, а нормальные смоляные и жирные кислоты затем извлекаются промывкой горячим растворителем и возвращаются на очистку. Окисленные вещества, оставшиеся на сорбенте, извлекаются такими растворителями, как ацетон, бутанол или их смеси [22, 23]. Преимущество адсорбционного метода заключается в его относительной простоте, однако он менее селективен по сравнению с фурфурольной экстракцией, и получаемая после адсорбционной очистки окисленная смола имеет низкую температуру плавления (47–50 °C).

В последние годы значительное внимание уделяется «зеленым» методам очистки, в частности, сверхкритической экстракции диоксидом углерода при высоком давлении (10–45 МПа) [24]. После выдержки в экстракционном аппарате раствор подается в сепаратор, где при изменении температуры и/или давления CO₂ переходит в газ, и экстрагированная канифоль осаждается. Этот метод имеет высокую эффективность, позволяет извлекать до 80 % смоляных кислот и используется для получения высокочистых фракций смоляных кислот, применяемых в фармацевтической промышленности и при производстве специальных химикатов.

Кроме физических методов очистки для улучшения свойств канифоли применяют химическую модификацию, которая удаляет нежелательные компоненты и улучшает ее эксплуатационные характеристики.

Гидрирование канифоли позволяет насытить двойные связи в молекулах смоляных кислот, что повышает стабильность канифоли к окислению и делает ее более светлой. Гидрирование канифоли газообразным водородом осуществляют в присутствии никелевых [25], родиевых, кобальтовых [26], рутениевых и палладиевых [27, 28] катализаторов при повышенных давлениях (3–10 МПа) и температуре (до 300 °C). Гидрирование в присутствии органического

растворителя (бензин, уксусная кислота) позволяет уменьшить вязкость системы и понизить температуру процесса. При понижении температуры уменьшается скорость процесса декарбоксилирования, ухудшающего свойства канифоли. Катализатор используют в виде порошка или блоков с ячеистой структурой [27]. Отделение порошковых катализаторов от вязкой канифоли является сложной технической задачей. Современные решения включают использование магнитных и блочных ячеистых катализаторов. Магнитные катализаторы могут легко извлекаться с помощью магнита [28], а использование блочного катализатора в форме ячеистого блока исключает его измельчение и потери при сепарации [27].

Одним из перспективных направлений в области каталитического гидрирования канифоли является использование вместо молекулярного водорода органических соединений – доноров водорода [29]. К ним относятся формиат натрия, нафтоароматические соединения и ряд других.

В процессе диспропорционирования канифоли перераспределение водорода между молекулами смоляных кислот происходит с образованием дегидроабетиновой кислоты. Этот процесс осуществляется путем нагревания канифоли в присутствии катализаторов. При этом используют как растворимые катализаторы (сера, селен, йод, их органические и неорганические соединения), так и металлические катализаторы (Pd, Ni, Pt) на инертных носителях (углерод, силикагель, глина) [30]. Предложен способ диспропорционирования канифоли при 230–280 °C в присутствии селеноорганических соединений формулы R-Se-R или R-Se-Se-R, где R – арил, алкил, аллил (C₃–C₁₂), взятых в количестве 0,1–3,0 % от массы канифоли [31]. В отличие от известных способов с использованием элементарного селена, которые приводят к получению темных продуктов и требуют специальной переработки, данный метод позволяет получать светлую канифоль, не требующую дополнительной переработки.

Применение алкилдисульфидфенолформальдегидных эфиров малеиновой или фумаровой кислот в качестве осветляющих агентов для переработки темных сортов канифоли позволяет получать продукт высокого качества [32].

Важным показателем качества канифоли, помимо ее цвета, является температура размягчения. Получаемая в процессе экстракционного производства канифоль может быть достаточно осветленной, но при этом иметь температуру размягчения ниже требуемых значений. В таких случаях применяют различные способы облагораживания канифоли путем полимеризации в нагретых растворах или расплавах в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов [33].

Применение экстракционной канифоли

Канифоль и продукты ее химической модификации находят широкое применение в самых разных отраслях промышленности – от традиционных (бумажная, лакокрасочная, полиграфическая) до высокотехнологичных (полимерные материалы, биомедицина, электроника) (рис. 3).

Традиционные области применения

Основными потребителями канифоли являются целлюлозно-бумажная, лакокрасочная и полиграфическая промышленности. Канифоль и ее производные используются в производстве проклеенных сортов бумаги и картона, где они выполняют функцию гидрофобизаторов,



Рис. 3. Области применения канифоли

Fig. 3. Applications of rosin

придающих бумаге водоотталкивающие свойства [2]. Кроме того, проклейка малеинизированной канифолью снижает расход проклеивающего состава и повышает прочность бумаги, особенно сопротивление разрыву в сухом и влажном состояниях. Последнее происходит за счет того, что частицы канифоли не только создают барьер, но и частично склеивают волокна, образуя дополнительные межмолекулярные связи. Использование модифицированной канифоли (например, малеинизированной) позволяет улучшить гидрофобность и повысить удержание частиц в структуре бумаги [34, 35]. Малеинизированная канифоль, благодаря наличию в ее структуре трех карбоксильных групп, может выступать в роли функционального заменителя триметиллитового ангидрида, что расширяет возможности синтеза новых функциональных производных для лакокрасочных покрытий [36]. Способность канифоли кристаллизоваться крайне нежелательна для лакокрасочной, кабельной и бумажной промышленности, поскольку ее труднее отмывать, она легко кристаллизуется в растворителях, используемых для приготовления лаков, и обладает пониженными диэлектрическими свойствами. Для предотвращения кристаллизации используются различные стабилизирующие добавки [37].

В лакокрасочной промышленности канифоль и ее эфиры входят в состав лаков, красок и эмалей, улучшая адгезию, твердость и блеск покрытий. В полиграфии канифольные смолы служат основой печатных красок, обеспечивая необходимую вязкость и тиксотропные свойства [2]. При взаимодействии канифоли с NaOH или Na_2CO_3 образуется Na-канифольное мыло, используемое в мыловаренной промышленности [7]. Канифоль способна вступать в реакцию с металлами, солями и щелочами, образуя резинаты. Резинаты применяются в качестве полирующих средств, мастик, сургуча и связующих для литейных стержней. Наиболее широкое применение при изготовлении лаков и красок имеют резинаты цинка и кальция. Резинат, содержащий 8,5 % цинка, используется в качестве смоляной основы бензиновых красок для глубокой печати. Резинат кальция, содержащий 2 % кальция, используется для получения толуольных красок для глубокой печати [38]. Модифицированные канифоли также находят применение в производстве термопластичных клеев. Например, элкан Б-103 – глицериновый эфир

экстракционной канифоли, модифицированной формальдегидом, используется в клеях для мебельной промышленности [7].

Канифоль является одним из основных компонентов флюсов для пайки благодаря своим флюсующим свойствам: она удаляет оксидные пленки с поверхности металлов, улучшает смачивание припоем и предотвращает окисление в процессе пайки [39, 40]. Модифицированная канифоль, в частности обработанная гидроксидом кальция, используется для повышения флюсующих свойств полимерных компаундов. В электротехнической промышленности применяются специальные сорта канифоли с высокими электроизоляционными свойствами. Электроизоляционные лаки на основе модифицированных фенольных смол с канифолью обеспечивают защиту электрических цепей [41]. Особое значение имеет кабельная некристаллизующаяся модифицированная канифоль (КНМК), которая представляет собой продукт частичной этерификации канифоли глицерином. КНМК используется в производстве различных пропиточных составов и компаундов и обладает более высокими и стабильными электроизоляционными свойствами по сравнению с обычной [7].

Полимерные материалы и композиты

Канифоль является эффективным и экологически безопасным заменителем нефтяных жестких сшивающих агентов для создания биополимеров с улучшенными механическими и термическими свойствами [42]. Благодаря наличию в молекулах смоляных кислот карбоксильных групп и двойных связей, канифоль может подвергаться различным реакциям модификации: этерификации, гидрированию, диспропорционированию и димеризации [43]. Продукты этих реакций находят применение в производстве эпоксидных смол, полиуретанов, полиэфиров и полиамидов [44–46].

Полимеризацию канифоли в основном проводят в присутствии кислотных катализаторов, в частности серной кислоты, в среде органических растворителей [47]. Также в качестве катализаторов полимеризации используют галогениды металлов и борную кислоту. При их применении требуется более высокая температура для процесса полимеризации, однако они являются более экологичными и проще утилизируются, чем серная кислота.

Карбоксильная группа канифоли вступает в реакцию со спиртами с образованием алкидных смол. Алкидные смолы, пригодные для использования в композитных покрытиях, были получены этерификацией модифицированной ненасыщенной поликарбоновой кислотой канифолью с многоатомными спиртами [48]. Алкидные смолы могут быть также получены взаимодействием канифоли с акриловой кислотой или малеиновым ангидридом с последующей этерификацией [49]. Безмасляная алкидная смола получена в ходе взаимодействия модифицированной канифоли с продуктом реакции полиола, малеинового ангидрида и алифатических кислот [50].

Эпоксидные смолы из канифоли получают путем взаимодействия карбоксильных групп с эпихлоргидрином в присутствии катализатора [51]. Малеопимаровая кислота (аддукт канифоли с малеиновым ангидридом) используется как отвердитель для эпоксидных смол, а также для получения эпоксидных смол с хорошими диэлектрическими и физико-механическими свойствами. Свойства отвердителей на основе канифоли близки к свойствам нефтяных аналогов [52]. При этом полученные эпоксидные композиты демонстрировали более высокую тем-

пературу стеклования. Способ их синтеза отличается простотой, мягкими условиями и более экологичен по сравнению с многостадийным синтезом нефтяных аналогов, требующим высокого давления, селективных катализаторов и токсичных реагентов. Ненасыщенные полиэферы на основе аддуктов канифоли с акриловой или малеиновой кислотами применяются для получения защитных покрытий [53]. Модифицированная канифоль, полученная взаимодействием с диэтилентриамином или гексаметилендиамином, используется в качестве модификатора для улучшения свойств полимерных материалов [4]. На основе канифоли был создан эффективный и экологичный полимер для концентрирования и очистки денцихина [54].

Канифольные производные также применяются в качестве компонентов для полимерных смесей. Например, маленизированная канифоль позволяет совмещать полипропилен с натуральными волокнами в композиционных материалах. Канифольные полиуретаны получают путем взаимодействия гидроксилированных производных канифоли с диизоцианатами [45]. Такие материалы сочетают в себе жесткость гидрофенантренового ядра канифоли с эластичностью полиуретановых цепей, что позволяет создавать покрытия с высокими механическими и эксплуатационными характеристиками. Канифоль также используется в производстве феноло-формальдегидных смол, где она выполняет роль модификатора, улучшающего адгезию и термостойкость [44, 55].

Сополимеры канифоли с полиакриламидом могут быть использованы в качестве сорбентов и флокулянтов [56–58].

Поверхностно-активные вещества и эмульгаторы

Канифоль и ее производные широко используются в качестве поверхностно-активных веществ и эмульгаторов. В патенте [59] описан способ получения модифицированной канифоли, используемой в качестве эмульгатора эмульсионной полимеризации при производстве синтетических каучуков. Канифольные мыла (резинаты натрия и калия) традиционно применяются в качестве эмульгаторов в процессе полимеризации стирол-бутадиеновых и хлоропреновых каучуков [60]. В последние годы активно разрабатываются канифольные ПАВ с регулируемыми свойствами. Например, синтезированы CO_2/N_2 -чувствительные ПАВ на основе малеопимаровой кислоты, которые могут переключаться между катионной и неионной формами при барботировании CO_2 или N_2 [39]. Такие ПАВ демонстрируют лучшую эмульгирующую способность по сравнению с длинноцепочечными жирными кислотами благодаря циклической структуре канифоли. Канифольные аминоксидные ПАВ способны образовывать стабильные гели, что открывает перспективы их применения в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности [39].

Биомедицинские, фармацевтические и другие применения

Канифоль издавна применялась в качестве терапевтического средства в Древнем Египте, Китае, странах Северной Европы и Турции [61]. В последние десятилетия возрастает интерес к использованию канифоли в биомедицине и фармацевтике. Благодаря пленкообразующим свойствам, гидрофобной природе, биосовместимости и способности к химической модификации, канифоль и ее производные используются в системах контролируемого высвобождения и адресной доставки лекарственных средств. Канифоль применяется в качестве микроинкап-

сулирующего материала и пленкообразующего агента при производстве таблетированных лекарственных форм [3, 62].

Канифоль проявляет биосовместимость, сравнимую с полилактид-ко-гликолидом (PLGA), и способна к биоразложению *in vivo* за 60–90 дней [63]. Способность канифоли к биодеструкции позволяет использовать ее при изготовлении имплантов, не требующих последующего хирургического удаления [3].

В последние годы канифоль активно применяется для модификации силиконовых эластомеров, широко используемых в медицинских имплантах, катетерах и протезах [64]. Введение гидрофенантренового скелета канифоли в структуру силоксановых сеток через сшивающие агенты или привитые боковые цепи значительно улучшает их механические свойства и термостойкость [65]. Особый интерес представляют антибактериальные покрытия. Так, покрытия на основе аммониевых солей малеопимаровой кислоты эффективно уничтожают грамположительные и грамотрицательные бактерии, а также предотвращают адгезию белков и тромбоцитов, что снижает риск образования тромбов [66, 67].

Покрытия на основе канифоли и ее эфиров могут использоваться для лечения стоматологических заболеваний и для изготовления пероральных систем с контролируемым высвобождением лекарств [68].

Неочищенный метанольный экстракт канифоли и четвертичная аммонийная соль канифольной кислоты проявляют антиканцерогенные свойства [69, 70]. Различные химические компоненты канифоли, в частности абиетиновая и изопимаровая кислоты, демонстрируют антибактериальные, противовоспалительные, противоопухолевые и др. ценные свойства [71–73].

Полимеризованная канифоль используется в производстве дорожных красок, линолеума и искусственной кожи [7, 74, 75]. Канифоль также входит в состав антивибрационных смазок для алмазного бурения [76]. В пищевой промышленности канифоль применяется в качестве глазирующего агента, усилителя цитрусового вкуса (E915) и эмульгатора для напитков (E445). Модифицированная канифоль может применяться в качестве липкого состава для уничтожения насекомых [77]. Канифоль также рассматривается в качестве альтернативного сырья для получения биотоплива с использованием процессов каталитического крекинга [78–80]. В качестве катализаторов применяют активированную глину, фосфорновольфрамовую, фосфорномолибденовую, кремневольфрамовые кислоты и цеолиты.

Заключение

Канифоль является уникальным природным возобновляемым ресурсом, который сочетает в себе доступность, низкую стоимость и широкий потенциал химической модификации. Экстракционная канифоль, получаемая из отходов лесозаготовок, экономически выгодна, однако уступает живичной по цвету, кислотному числу и температуре размягчения, что требует применения эффективных методов ее очистки.

К настоящему времени разработаны различные технологии получения экстракционной канифоли, включая классическую экстракцию органическими растворителями, щелочами и более экологичную сверхкритическую экстракцию CO₂. Для повышения качества канифоли разработаны методы ее рафинирования: селективная экстракция фурфуролом, адсорбция на отбельных глинах и силикагеле, а также методы химической модификации – каталитическое

гидрирование и диспропорционирование, которые не только осветляют канифоль, но и улучшают ее стабильность и эксплуатационные свойства.

Канифоль находит широкое применение в различных областях, включая традиционные отрасли промышленности и новые высокотехнологичные области. Особый интерес представляет использование канифоли и ее производных для производства полимерных композитов, где она выступает в качестве сшивающего агента, модификатора или мономера (получение термореактивных смол, полиуретанов и эпоксидов). Высокие биосовместимость и биоразлагаемость канифоли и ее производных позволяют создавать системы контролируемого высвобождения лекарственных веществ и антибактериальные покрытия для медицинских имплантов. Компоненты канифоли, в частности абиетиновая и изопимаровая кислоты, проявляют антибактериальные, антимикробные, противовоспалительные и противоопухолевые свойства, что открывает перспективы их применения в качестве активных фармацевтических компонентов.

Таким образом, экстракционная канифоль представляет собой важное многофункциональное сырье, способное служить основой для производства широкого ассортимента ценных продуктов. Дальнейшее развитие технологий получения, очистки и химической модификации канифоли будет способствовать устойчивому развитию химической промышленности на основе возобновляемого растительного сырья.

Список литературы / References

- [1] Поляков П. П. Канифоль. *Советская энциклопедия*. М.: 1973. 328 с. [Polyakov P. P. Rosin. *Soviet Encyclopedia*. Moscow: 1973. 328 p. (In Russ.)]
- [2] Silvestre A. J., Gandini A. Rosin: major sources, properties and applications. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, 2008, 67–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00004-1>
- [3] Yadav B. K., Gidwani B., Vyas A. Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2016, 2, 111–126.
- [4] Флейшер В. Л., Черная Н. В. *Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение*. Минск, БГТУ, 2019. 304 с. [Fleisher V. L., Chernaya N. V. *Modified Rosin: Preparation, Properties, and Applications*. Minsk, BSTU, 2019. 304 p. (In Russ.)]
- [5] Коростелев А. С., Залесов С. В., Годовалов Г. А. *Недревесная продукция леса: 2-е изд., перераб.* Екатеринбург, Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2010. 479 с. [Korostelev A. S., Zalesov S. V., Godovalov G. A. *Non-Timber Forest Products: 2nd ed., revised*. Yekaterinburg: Ural State Forest Engineering University, 2010. 479 p. (In Russ.)]
- [6] Патент 704975A1 РФ. *Способ извлечения канифоли из древесной щепы*. Оpubл. 25.12.1979 [Patent 704975A1 RU. *Method for extracting rosin from wood chips*. Publ. Date 25.12.1979 (In Russ.)]
- [7] Журавлев П. *Канифоль, скипидар и продукты их переработки*. М.: Лесная промышленность, 1988. 69 с. [Zhuravlev P. *Rosin, turpentine, and their processed products*. Moscow: Lesnaya Promyshlennost, 1988. 69 p. (In Russ.)]
- [8] Patent 20230279265A1 US. *Method of extraction* / Mountfort R. D.– 2023.
- [9] Frazão D. F., Mesquita M. d. C., Silva H., Silva A. M., Gonçalves J. C., Delgado F. Labdanum resin from *Cistus ladanifer* L.: evaluation of residual water vs. extraction yield. *III Colóquio Nacional de Plantas Aromáticas e Medicinais* 2022, 73–84. <https://doi.org/10.3390/PLANTS11111477>

- [10] Патент 2807762C1 РФ. Эмульсионный экстракт древесной зелени сосны и способ его получения. Оpubл. 21.11.2023 [Patent 2807762C1 RU. *Emulsion extract of pine tree greenery and method for its production*. Publ. Date 21.11.2023 (In Russ.)]
- [11] Sovová H., Stateva R. P. Supercritical fluid extraction from vegetable materials. *Reviews in Chemical Engineering 2011*, 27, 79–156 <https://doi.org/10.1515/REVCE.2011.002>
- [12] Бакиер С., Байко Э., Черная Н. В., Флейшер В. Л. Альтернативный способ получения сосновой живицы методом сверхкритической экстракции диоксидом углерода. *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал 2016*, 6 (354), 130–141 [Bakier S., Baiko E., Chernaya N. V., Fleisher V. L. An alternative method for producing pine resin using supercritical carbon dioxide extraction. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal 2016*, 6 (354), 130–141. (In Russ.)]
- [13] Arshadi M., Hunt A. J., Clark J. H. Supercritical fluid extraction (SFE) as an effective tool in reducing auto-oxidation of dried pine sawdust for power generation. *RSC Advances 2012*, 5, 1806–1809. <https://doi.org/10.1039/c1ra00715g>
- [14] Patent 3871951A US. *Turpentine recovery by steam distilling woodchips while they are immersed*. Publ. Date 18.03.1975
- [15] Patent 101717322A CN. *Method for extracting α -pinene in turpentine distillation process*. Publ. Date 02.06.2010
- [16] Patent 106975236B CN. *A kind of rosin vacuum distillation apparatus*. Publ. Date 22.10.2019
- [17] Patent 205933725U CN. *Continuous underpressure distillation pot*. Publ. Date 08.02.2017
- [18] Patent 107936845A CN. *The preparation method of rosin*. Publ. Date 20.04.2018
- [19] Патент 789551A1 РФ. Способ уваривания канифоли. Оpubл. 23.12.1980 [Patent 789551A1 RU. *Method of rosin boiling*. Publ. Date 23.12.1980 (In Russ.)]
- [20] Patent 105199607A CN. *Method for preparing rubber softening oil from rosin*. Publ. Date 30.12.2015.
- [21] Patent 101665660A CN. *Method of refining and processing rosin*. Publ. Date 10.03.2010
- [22] Патент 1745285A1 РФ. Способ очистки органических растворителей. Оpubл. 07.07.1992 [Patent 1745285A1 RU. *Method of purification of organic solvents*. Publ. Date 07.07.1992 (In Russ.)]
- [23] Patent 11279849B2 US. *Rosin ester composition and method for producing the same*. Publ. Date 22.03.2022
- [24] Patent 119528720A CN. *A kind of preparation method of rosin resin acid*. Publ. Date 28.02.2025
- [25] Yu F., Shi Y., Liu S., Yuan B., Xie C., Yu S. Efficient hydrogenation of rosin and α -pinene catalyzed by amphiphilic Ni–W–B catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2024*, 133368. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133368>
- [26] Patent 1052500C CN. *Method for producing hydrogenated rosin*. Publ. Date 17.05.2000
- [27] Патент 2278140C2 РФ. Способ гидрирования канифоли в реакторе с блочным ячеистым катализатором. Оpubл. 20.06.2006 [Patent 2278140C2 RU. *Method of rosin hydrogenation in a reactor with a block cellular catalyst*. Publ. Date 20.06.2026 (In Russ.)]
- [28] Liu Y., Wang X., Chen C., Li L., Yu H., Wu Q., Xie C., Yu S., Liu S. Hydrogenation of rosin to hydrogenated rosin by Ru/Fe₃O₄@C magnetic catalyst, *Catalysis Letters 2018*, 148(10), 3147–3157. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2512-3>

- [29] Pereira V.A., Madeira M.I., Oliveira R., Simões P.A., Rocha F.A., Coelho J.F. J., Serra A.C. Catalytic transfer hydrogenation of colophony. *Molecular Catalysis* 2026, 115733. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2026.115733>
- [30] Патент 2081143C1 РФ. Способ диспропорционирования канифоли и смоляных кислот. Оpubл. 10.01.1997 [The patent 2081143C1 RU. *Method of disproportionation of rosin and resin acids*. Publ. Date 10.01.1997 (In Russ.)]
- [31] Патент 2081143C1 РФ. Способ диспропорционирования канифоли. Оpubл. 23.06.1992 [The patent 2081143C1 RU. *Method of disproportionation of rosin*. Publ. Date 23.06.1992 (In Russ.)]
- [32] Патент 2081143C1 РФ. Способ обработки канифоли и ее производных. Оpubл. 10.01.1997 [Patent 2081143C1 RU. *Method of processing rosin and its derivatives*. Publ. Date 10.01.1997 (In Russ.)]
- [33] Yuan B., Xie C., Yu F., Yang X., Yu S., Zhang J., Chen X. A novel Brönsted–Lewis acidic heteropoly organic–inorganic salt: preparation and catalysis for rosin dimerization. *SpringerPlus* 2016, 5(1), 460. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2098-4>
- [34] Патент 2002878C1 РФ. Состав для проклейки бумаги в массе. Оpubл. 15.11.1993 [Patent 2002878C1 RU. *Composition for gluing paper in bulk*. Publ. Date 15.11.1993 (In Russ.)]
- [35] Патент 1754750A1 РФ. Способ получения модифицированной канифоли. Оpubл. 15.08.1992 [Patent 1754750A1 RU. *The method of obtaining modified rosin*. Publ. Date 15.08.1992 (In Russ.)]
- [36] Patent 104087177A CN. *Preparation method of maleated rosin acid*. Publ. Date 08.10.2014
- [37] Патент 478852A1 РФ. Способ получения стабилизированной канифоли. Оpubл. 30.07.1975 [Patent 478852A1 RU. *Method of obtaining stabilized rosin*. Publ. Date 30.07.1975 (In Russ.)]
- [38] Чудинов С.В. *Справочник лесохимика: 2-е изд., перераб. и доп.* М.: Лесн. пром-сть, 1987. 270 с. [Chudinov S.V. *Handbook of forestry: 2nd ed., revised and additional* M.: Lesn. prom-st, 1987. 270 p. (In Russ.)]
- [39] Kugler S., Ossowicz P., Malarczyk-Matusiak K., Wierzbicka E. Advances in rosin-based chemicals: the latest recipes, applications and future trends. *Molecules* 2019, 24(9), 1651. <https://doi.org/10.3390/molecules24091651>
- [40] Patent 108723641A CN. *A kind of preparation method of modified rosin base solder(ing) paste*. Publ. Date 02.11.2018
- [41] Патент 922125A1 РФ. Способ модификации канифоли. Оpubл. 23.04.1982 [Patent 922125A1 RU. *Method of modification of rosin*. Publ. Date 23.04.1982 (In Russ.)]
- [42] Ma Q., Liu X., Zhang R., Zhu J., Jiang Y. Synthesis and properties of full bio-based thermosetting resins from rosin acid and soybean oil: the role of rosin acid derivatives. *Green Chemistry* 2013, 15(5), 1300–1310. <https://doi.org/10.1039/c3gc00095h>
- [43] Patent 11034858B2 US. *Light-colored rosin and rosin ester compositions*. Publ. Date 15.06.2021
- [44] Wilbon P.A., Chu F., Tang C. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular rapid communications* 2013, 34(1), 8–37. <https://doi.org/10.1002/marc.201200513>
- [45] Mahendra V. Rosin product review. *Applied Mechanics and Materials* 2019, 890, 77–91. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.890.77>

- [46] Patent 114133517A CN. *A rosin-based polyurethane and synthesis method thereof*. Publ. Date 04.03.2022
- [47] Parkin Jr B. A., Schuller W. H. Polymerized Rosin. A Continuous Method. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1973, 11(3), 238–240. <https://doi.org/10.1021/i360047a015>
- [48] Patent 20120308828A1 US. *Anti-fog coating compositions* / Iwazumi M., Creasy W. S., LaCasse R. G.— 2014.
- [49] Патент 519435A1 РФ. *Способ получения алкидных смол*. Оpubл. 30.06.1976 [Patent 519435A1 RU. *The method of obtaining alkyd resins*. Publ. Date 30.07.1976 (In Russ.)]
- [50] Патент 489765A1 РФ. *Способ получения безмасляных алкидных смол*. Оpubл. 30.10.1975 [Patent 489765A1 RU. *Method of obtaining oil-free alkyd resins*. Publ. Date 30.10.1975 (In Russ.)]
- [51] Блажков Е. В. *Полимеризация эпоксидных производных канифоли. Синтез и физико-химия полимеров*. Киев: Наукова думка, 1974. С. 164. [Blazhkov E. C. *Polymerization of epoxy derivatives of rosin. Synthesis and physico-chemistry of polymers*. Kiev: Naukova dumka Publ., 1974, p. 164. (In Russ.)]
- [52] Liu X., Xin W., Zhang J. Rosin-based acid anhydrides as alternatives to petrochemical curing agents. *Green Chemistry* 2009. 11(7), 1018–1025. <https://doi.org/10.1039/b903955d>
- [53] Atta A. M., Mansour R., Abdou M. I., Sayed A. M. Epoxy resins from rosin acids: synthesis and characterization. *Polymers for Advanced Technologies* 2004. 15(9), 514–522. <https://doi.org/10.1177/147776060301900102>
- [54] Li L., Liu X., Li L., Wei S., Huang Q. Preparation of Rosin-Based Composite Membranes and Study of Their Dencichine Adsorption Properties. *Polymers* 2022, 14(11), 2161. <https://doi.org/10.3390/polym14112161>
- [55] Patent 104559795A CN. *High-temperature-resistant rosin tackifying resin and preparation method thereof*. Publ. Date 29.04.2015
- [56] Zhang H., Jiang J., Shang S., Song Z., Song J. Novel, rosin-based, hydrophobically modified cationic polyacrylamide for kaolin suspension flocculation. *Journal of Applied Polymer Science* 2018, 165(33), 46637. <https://doi.org/10.1002/app.46637>
- [57] Kaith B. S., Jindal R., Sharma R. Synthesis of a Gum rosin alcohol-poly(acrylamide) based adsorbent and its application in removal of malachite green dye from waste water. *RSC Advances* 2015, 5(54), 43092–43104. <https://doi.org/10.1039/c5ra04256a>
- [58] Kaith B. S., Jindal R., Sharma R. Study of ionic charge dependent salt resistant swelling behavior and removal of colloidal particles using reduced gum rosin-poly(acrylamide)-based green flocculant. *Iranian Polymer Journal* 2016, 4, 349–362. <https://doi.org/10.1007/s13726-016-0427-7>
- [59] Патент 1344772A1 РФ. *Способ получения модифицированной канифоли*. Оpubл. 1984 [Patent 1344772A1 RU. *The possibility of obtaining modified rosin*. Publ. Date 1984 (In Russ.)]
- [60] Silvestre A. J. D., Gandini A. Chapter 4 – Rosin: Major Sources, Properties and Applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* / Belgacem M. N., Gandini A. Amsterdam: Elsevier, 2008. P. 67–88.
- [61] Li X. Q., Chen Y. Rosin: A comprehensive review on traditional uses, phytochemistry, and pharmacology. *Fitoterapia* 2024, 106068. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2024.106068>

- [62] Kumar S., Gupta S.K. Rosin: a naturally derived excipient in drug delivery systems. *Polim. Med* 2013, 43(1), 45–48. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15051-7>
- [63] Satturwar P.M., Fulzele S.V., Dorle A.K. Biodegradation and in vivo biocompatibility of rosin: a natural film-forming polymer. *Aaps Pharmscitech* 2003, 4(4), 55. <https://doi.org/10.1208/pt040455>
- [64] Li Q., He Y., Yan J., Li Y., Feng J., Wang Z. From rosin to novel bio-based silicone rubber: a review. *Biomaterials science* 2023, 11(22), 7311–7326. <https://doi.org/10.1039/d3bm01308a>
- [65] Li Q., Huang X., Liu H., Shang S., Song Z., Song J. Properties enhancement of room temperature vulcanized silicone rubber by rosin modified aminopropyltriethoxysilane as a cross-linking agent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017, 5(11), 10002–10010. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01943>
- [66] . Li Z., Yang X., Liu H., Yang X., Shan Y., Xu X., Shang S., Song Z. Dual-functional antimicrobial coating based on a quaternary ammonium salt from rosin acid with in vitro and in vivo antimicrobial and antifouling properties. *Chemical Engineering Journal* 2019, 564–575. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.208>
- [67] Li Z., Liu H., Xu X., Ma L., Shang S., Song Z. Surface modification of silicone elastomer with rosin acid-based quaternary ammonium salt for antimicrobial and biocompatible properties. *Materials & Design* 2020, 189, 108493. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108493>
- [68] Pathak Y., Nikore R., Dorle A. Study of rosin and rosin esters as coating materials. *Int. J. Pharm* 1985, 24(2–3), 351–354.
- [69] El-Hallouty S. M., Soliman A.A., Nassrallah A., Salamatullah A., Alkaltham M.S., Kamal K.Y., Hanafy E.A., Gaballa H.S., Aboul-Soud M.A. Crude methanol extract of rosin gum exhibits specific cytotoxicity against human breast cancer cells via apoptosis induction. *Anti-Cancer Agents in Med.Chem.(Formerly Current Med. Chem.-Anti-Cancer Agents)* 2020, 20(8), 1028–1036. <https://doi.org/10.2174/1871520620666200423074826>
- [70] Patent 117185930A CN. *Rosin acid quaternary ammonium salt derivative and preparation method and application thereof*. Publ. Date 08.12.2023
- [71] Ito Y., Ito T., Yamashiro K., Mineshiba F., Hirai K., Omori K., Yamamoto T., Takashiba S. Antimicrobial and antibiofilm effects of abietic acid on cariogenic *Streptococcus mutans*. *Odontology* 2020, 108(1), 57–65. <https://doi.org/10.1007/s10266-019-00456-0>
- [72] Li X.Q., Chen Y., Dai G.C., Zhou B.B., Yan X.N., Tan R.X. Abietic acid ameliorates psoriasis-like inflammation and modulates gut microbiota in mice. *Journal of Ethnopharmacology* 2021, 278, 113934. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.113934>
- [73] Wahab N.A. A., Giribabu N., Kilari E.K., Salleh N. Abietic acid ameliorates nephropathy progression via mitigating renal oxidative stress, inflammation, fibrosis and apoptosis in high fat diet and low dose streptozotocin-induced diabetic rats. *Phytomedicine* 2022, 107, 154464. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2022.154464>
- [74] Патент 2358999C2 РФ. *Термопластичный состав спрей-пластик для маркировки дорожного полотна*. Оpubл. 20.06.2009 [Patent 2358999C2 RU. *Thermoplastic spray-plastic composition for marking the roadway*. Publ. Date 20.06.2009 (In Russ.)]
- [75] Патент 1804465A3 РФ. *Полимерная композиция для линолеума*. Оpubл. 23.03.1993 [Patent 1804465A3 RU. *Polymer composition for linoleum*. Publ. Date 23.03.1993 (In Russ.)]

[76] Патент 1120014A1 РФ. Смазка для бурового инструмента. Оpubл. 23.10.1984 [Patent 1120014A1 RU. *Lubricant for drilling tools*. Publ. Date 23.10.1984 (In Russ.)]

[77] Патент 733596A1 РФ. Липкий состав для уничтожения бытовых насекомых. Оpubл. 15.11.1980 [Patent 733596A1 RU. *Sticky composition for the humiliation of everyday people*. Publ. Date 15.11.1980 (In Russ.)]

[78] Patent 106867410A CN. *Method for preparing rosin cracking oil from rosin by silicotungstic acid as catalyst*. Publ. Date 20.06.2017

[79] Bai M.-e., Geng W., Nie X.-a. Catalytic cracking of rosin and its cracked products. *Journal of Zhejiang A&F University* 2010, 27(1), 105–109. <https://doi.org/10.11833/j.issn.2095-0756.2010.01.017>

[80] Tong D. S., Zheng Y. M., Yu W. H., Wu L. M., Zhou C. H. Catalytic cracking of rosin over acid-activated montmorillonite catalysts. *Applied Clay Science* 2014, 100, 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.018>

Physical Chemistry

Физическая химия

EDN: MXFDBI

УДК 66,09:546.26–145=111

Water-soluble Fullerenes Synthesized by Various Methods

Natalia G. Vnukova^{a, b}, Victoria G. Isakova^a,
Grigory N. Churilov^{a, b*}, Yevgeny V. Tomashevich^{a, c},
Victoria I. Elesina^{a, b}, Gariy A. Glushenko^a

^a*Kirensky Institute of Physics*

FSBSI “Federal Research Center

“Krasnoyarsk Science Center SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^c*Institute of Chemistry and Chemical Technology
of the SB RAS, FSBSI “Federal Research Center*

“Krasnoyarsk Science Center SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 18.05.2026, received in revised form 20.08.2026, accepted 28.08.2026

Abstract. This paper presents the results of producing water-soluble fullerenes (fullerenols) by various methods: the boiling method in nitric acid (hydroxylation), hydration, and hydration in the presence of ozone. The results of studies using X-ray photoelectron and IR spectroscopy are presented. It is shown that different methods lead to the formation of fullerenols with different numbers of hydroxyl groups (OH groups). Specifically, hydroxylation yielded a fullerenol with the composition $C_{60}O_x(OH)_y$, where $x+y = 16–18$; hydration yielded a fullerenol with $x+y = 20–22$; and hydration combined with ozonation yielded a fullerenol with $x+y = 14–16$. The time required to obtain the same amount of water-soluble fullerenes by the hydroxylation method was 12 hours, the hydration procedure took 24 hours, and hydration with ozonation required 8 hours. Thus, the method of producing fullerenol by hydration combined with ozonation is effective because it allows attaching a sufficient number of OH groups in less time compared to the hydroxylation and hydration procedures.

Keywords: fullerene, fullerenol, hydroxylation, hydration, ozonation, water-soluble derivatives of fullerene, fullerene derivatives, hydroxyl group, polyhydroxylated fullerenol.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: churilov@iph.krasn.ru

Foundation. The research was carried out within the state assignment of Kirensky Institute of Physics, FSBSI “Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”

Acknowledgements. This work was supported by and carried out on the equipment of the Center for Common Use of the Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences. The authors would like to express their special thanks to N. P. Shestakov for performing the studies using IR spectroscopy (FTIR spectrometer VERTEX 70, Bruker, Karlsruhe, Germany) and interpreting the results.

Citation: Vnukova N. G., Isakova V. G., Churilov G. N., Tomashevich Ye. V., Elesina V. I., Glushenko G. A. Water-soluble Fullerenes Synthesized by Various Methods. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 558–569. EDN: MXFDBI



Водорастворимые фуллерены, синтезированные различными методами

**Н. Г. Внукова^{а, б}, В. Г. Исакова^а, Г. Н. Чурилов^{а, б*},
Е. В. Томашевич^{а, в}, В. И. Елесина^{а, б}, Г. А. Глущенко^а**

^аИнститут физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

«Федеральный исследовательский центр

«Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

^вИнститут химии и химической технологии СО РАН

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение

«Федеральный исследовательский центр

«Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В данной работе представлены результаты получения водорастворимых фуллеренов (фуллеренолов) различными методами: кипячением в азотной кислоте (гидроксированием), гидратированием и гидратированием в присутствии озона. Приведены результаты исследований, выполненных методами рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии. Показано, что использование различных методов приводит к образованию фуллеренолов с различным числом гидроксильных групп (ОН-групп). В частности, в результате гидроксирования был получен фуллеренол состава $C_{60}O_x(OH)_y$, где $x+y = 16-18$; гидратирование позволило получить фуллеренол с $x+y = 20-22$, а гидратирование в сочетании с озонированием – фуллеренол с $x+y = 14-16$. Время, затраченное на получение одинакового количества водорастворимых фуллеренов, составило 12 ч для гидроксирования, 24 ч – для гидратирования и 8 ч для гидратирования с озонированием. Таким образом, метод получения фуллеренола путем гидратирования в сочетании с озонированием

является эффективным, поскольку позволяет присоединить достаточное количество ОН-групп за меньшее время по сравнению с гидроксилированием и гидратированием.

Ключевые слова: фуллерен, фуллеренол, гидроксилирование, гидратирование, озонирование, водорастворимые производные фуллерена, производные фуллерена, гидроксильная группа, полигидроксилированный фуллеренол.

Финансирование. Исследование проводилось в рамках государственного задания Института физики им. Киренского ФГБУ “Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”.

Благодарности. Эта работа была проведена при поддержке и на оборудовании Центра общего пользования Красноярского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук. Авторы хотели бы выразить особую благодарность Н. П. Шестакову за проведение исследований с использованием ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр VERTEX 70, Bruker, Карлсруэ, Германия) и интерпретацию результатов.

Цитирование: Внукова Н. Г., Исакова В. Г., Чурилов Г. Н., Томашевич Е. В., Елесина В. И., Глушенко Г. А. Водорастворимые фуллерены, синтезированные различными методами. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 558–569. EDN: MXFDBI

1. Introduction

One of the most promising areas for the use of polyhydroxylated fullerenes (fullerenols) and their derivatives is biology and medicine [1–6]. This is due to the unique physicochemical properties of fullerenes [7–11]. Their high reactivity is due to the presence of double bonds capable of attaching various radicals, which is why fullerenes exhibit high antioxidant activity, the ability to penetrate the lipid bilayer, and modulate transmembrane ion transport [12–15]. Fullerenes, possessing high biocompatibility and a broad spectrum of biological activity, may find application in the creation of medical and pharmacological preparations: radioprotectors, antioxidants, antitumor, antifungal, antiviral, and bactericidal agents, as well as agents for targeted drug delivery [5].

The creation of biologically active fullerene derivatives suitable for use in biology and medicine is associated with imparting hydrophilic properties to the fullerene molecule [1]. Fullerene is highly hydrophobic, making it practically insoluble in an aqueous environment; therefore, its modification is required for medical applications [1, 16]. The attachment of OH groups makes it possible to obtain a modified fullerene with sufficient water solubility [9, 17].

One method for synthesizing hydrophilic fullerene derivatives is the introduction of hydroxyl groups to form fullerenols or fullerols containing up to 26 OH groups, as well as oxygen bridges similar to those observed in oxides. Such compounds are readily soluble in water and can be used for the synthesis of new fullerene derivatives [1]. A review of synthesis methods is presented in [12, 17–26]. Typically, fullereneol with fewer than 12 hydroxyl groups per fullerene cage shows very poor water solubility [27], whereas fullerenols with a larger number of hydroxyl groups (20–24) show good water solubility [28–32]. However, the procedure of attaching OH groups to the fullerene molecule can

alter its properties [1, 30, 33–35]. Therefore, the exposure time of fullerene during modification should be minimal but sufficient to obtain a fullerene that is readily soluble in water.

To date, the most popular method for producing fullerenols is hydroxylation, which requires prolonged boiling in nitric acid [36, 37]. The hydration process requires long-term treatment [38, 39]. The ozonation process takes less time but causes peroxide formation and can lead to the formation of free radicals [40, 41].

Methods for synthesizing fullerenols, such as hydroxylation of a toluene solution of fullerene with crystalline sodium or potassium hydroxide and hydrolysis of fullerene bromide, have no prospect for industrial use due to low efficiency, complexity, high cost, and lack of technological feasibility [42].

A review of the literature shows that the application of many known methods is ineffective, involves the use of toxic solvents, and leads to contamination of the final product.

In this work, we obtained fullerenol by three methods: hydroxylation, hydration, and hydration combined with ozonation, compared the time spent and the number of OH groups obtained, and demonstrated the advantage of a method that allows obtaining a high-quality product without environmental pollution. For the characterization of fullerenols, we used mass spectral analysis, IR spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high-performance liquid chromatography (HPLC), and differential thermal analysis (DTA).

2. Materials and Methods, Equipment

The synthesis of carbon soot containing fullerenes was carried out in an alternating current arc discharge of kilohertz frequency range (66 kHz) using a setup described by us earlier [43]. Carbon soot was obtained by sputtering rods for emission spectral analysis (TS 3497–001–51046676–2008). The rods were annealed in vacuum at 1800 °C and fixed in water-cooled holders located in a sealed chamber, also cooled by water. The synthesis was carried out at a helium pressure of 98 kPa [44]. The rods were fed continuously during their burnout so that the arc current remained constant. The helium flow rate was maintained within 4 L/min, and the pressure was maintained at 2–3 % of the set value.

Extraction of the fullerene extract from carbon soot was performed by Soxhlet extraction using benzene. Subsequently, individual fullerene C₆₀ was isolated by liquid chromatography using turbostratic graphite with an interlayer distance of 3.42 Å (as the stationary phase) and a toluene/hexane mixture (as the mobile phase).

Chromatographic studies were performed on an Agilent Technologies 1200 Series chromatograph with a Cosmosil Buckyprep column (10 mm × 250 mm). Toluene was used as the eluent at a flow rate of 5 mL/min, and detection was carried out at a wavelength of 323 nm.

The synthesis of the polyhydroxylated fullerene sample was carried out by boiling in nitric acid followed by hydrolysis of the polynitrointermediates with water (Sample 1) [36].

Hydration was performed by dissolving a powdered mixture of fullerenes (2 mg) in benzene, followed by transferring this solution into the aqueous phase (deionized water) by ultrasonic treatment (power 230 W, operating frequency 35 kHz) at ambient temperature and removing the organic solvent [21, 38] (Sample 2).

Hydration of the fullerene extract combined with ozonation was performed identically to the hydration process described above, with continuous O₃ bubbling (Sample 3). O₃ gas was generated by ozone generator from pure oxygen. The gas flow rate was 2 L/min, and the O₃ concentration in

the O₂ stream was 5 %. Ozonation was performed for 5 minutes every half-hour during the hydration process.

To detect the presence and estimate the number of attached hydroxyl groups, IR spectroscopy [45, 46] was used in a KBr matrix using a VERTEX 70 FT-IR spectrometer (Bruker, Karlsruhe, Germany).

The number of OH groups was estimated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a UNI-SPECS spectrometer (SPECS GmbH) with a PHOIBOS-150-MCD-9 hemispherical analyzer and an FOCUS-500 X-ray monochromator (AlK α radiation, $h\nu = 1486.74$ eV).

The assessment of water in the samples was performed by thermogravimetric analysis (synchronous thermal analysis device NETZSCH STA 449C combined with a quadrupole mass spectrometer QMS 403C).

3. Results and Discussion

Subsequently, individual fullerene C₆₀ was isolated by liquid chromatography using turbostratic graphite with an interlayer distance of 3.42 Å (as the stationary phase) and a toluene/hexane mixture (as the mobile phase). The chromatogram of the first fraction obtained by liquid chromatography on turbostratic graphite is shown in Fig. 1. It was found that the sample contains 98.7 % C₆₀ and 1.3 % C₇₀.

Fullerenols obtained by different methods have similar IR spectra, which show intense bands of hydroxyl groups at 3430 cm⁻¹, C-O stretching vibrations at 1070 cm⁻¹, and C=C around 1600 cm⁻¹ [47, 48]. The presence of OH groups was confirmed by IR spectroscopy (Fig. 2). The spectral patterns are similar to each other, but the relative intensity of the peaks is somewhat different, indicating a difference in the number of attached groups. According to sources [39,49], stretching vibration bands of C=C were identified, apparently with different chemical microenvironments (at ~1570–1630 cm⁻¹). The broad band with a maximum at 3427 cm⁻¹ and around 1390 cm⁻¹ corresponds to ν O-H and δ C-O-H vibrations (the latter also appear at slightly different frequencies due to different chemical microenvironments of carbon atoms). Carbon-oxygen fragments are characterized by bands at 1709 cm⁻¹ (ν C=O) and 1090 cm⁻¹ (ν C-O), reflecting the presence of carbonyl (ketone) and alcohol groups. C-O bond stretching is inevitable in all fullerenols, which possibly indicates the formation of hemiketal groups prior to hydroxylation of the fullerene framework [50].

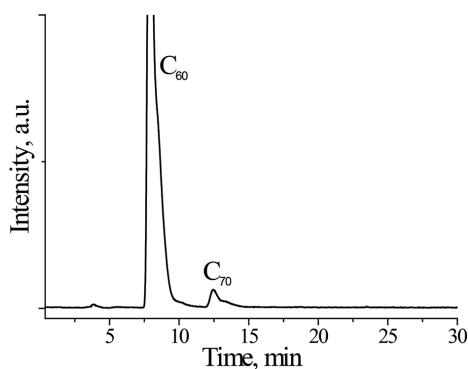


Fig. 1. Chromatogram of the obtained fraction

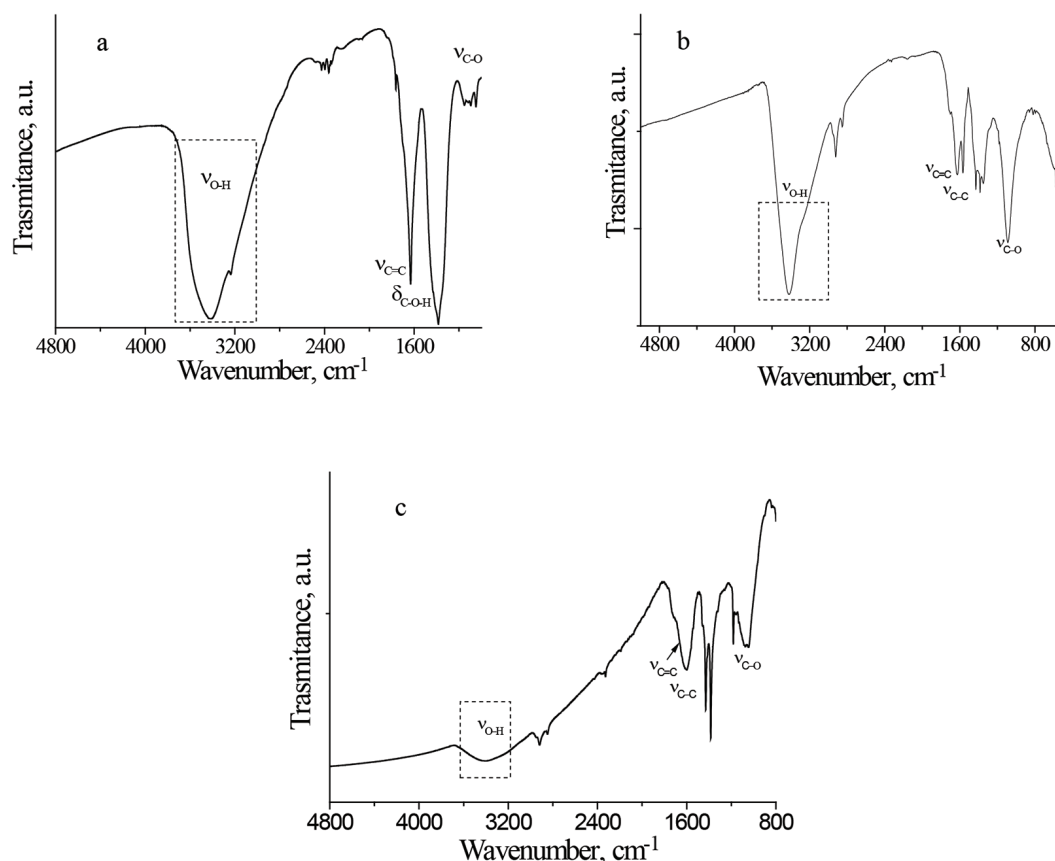


Fig. 2. IR spectrum samples: a – Sample 1, b – Sample 2, c – Sample 3

The XPS method was used to estimate the number of functional groups. In the photoelectron spectrum of the sample, Gaussian/Lorentzian decomposition of the C 1s line (Fig. 3a) revealed binding energies of 284.8, 285.2, 286.2 and 288.6 eV, which are assigned to fullerene (C–C(sp²)), C–C(sp³), C–OH, and C=O, respectively [46]. Thus, during hydroxylation, both oxygen (C=O) and hydroxyl groups (C–OH) attach to the fullerene molecular framework. For Sample 2, the decomposition of the C 1s line is shown (Fig. 3b). Binding energies were recorded: Eb=284.8 eV – fullerene (C–C(sp²)), Eb=286.2 eV (C–O), Eb=288.6 eV (C=O) [51].

The results of the XPS study of Sample 3, using Gaussian/Lorentzian decomposition of the C 1s line (Fig. 3c), allow the identification of the following components corresponding to: Eb=284.8 eV – fullerene ((C–C(sp²)), Eb=286.2 eV (C–OH), and Eb=288.6 eV (C=O).

The peak areas obtained from the deconvolution of the XPS spectra are given in Table 1.

The number of OH groups, calculated based on the proportion of carbon atoms chemically bonded to oxygen, was 28.7 rel.% for Sample 1, 37 rel.% for Sample 2, and 26.9 rel.% for Sample 3. It is known that the number of OH groups attached to fullerene must be even [52]. Consequently, the average composition of the fullerene corresponds to C₆₀O_x(OH)_y, where x+y = 16–18 for Sample 1, 20–22 for Sample 2, and 14–16 for Sample 3. The time spent on obtaining the same amount of water-soluble

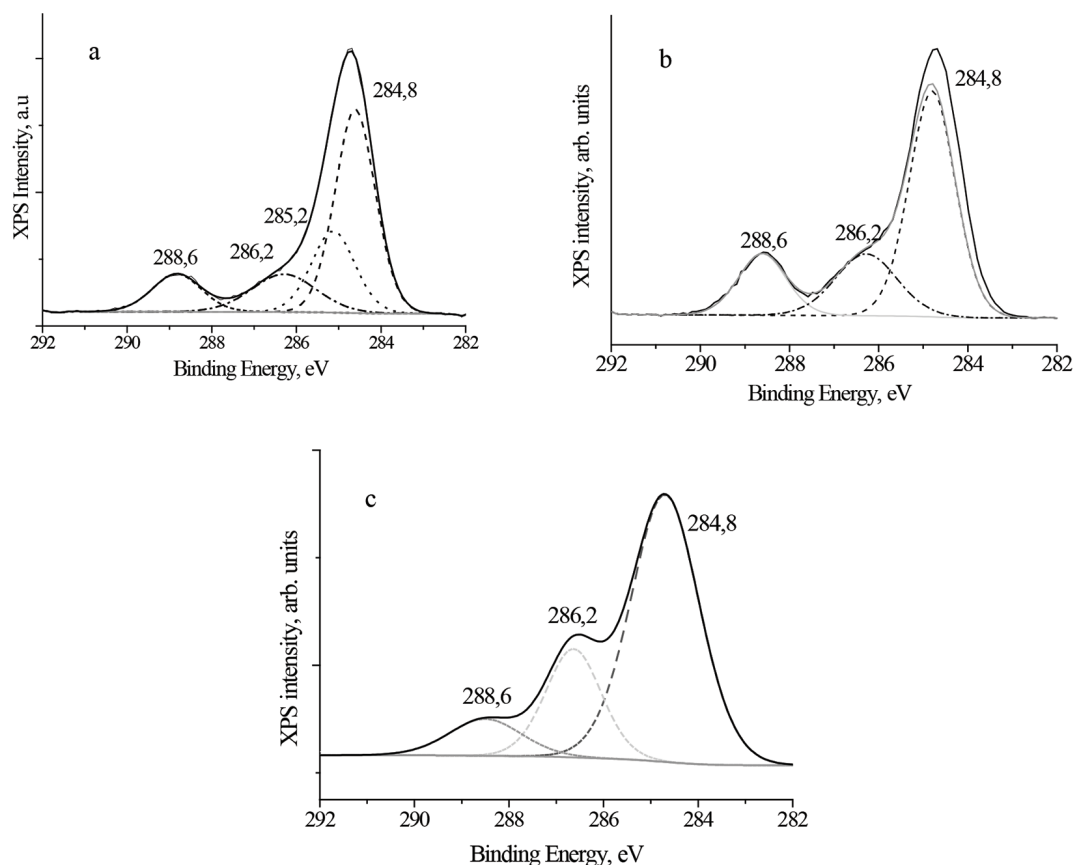


Fig. 3. XPS samples: a – Sample 1, b – Sample 2, c – Sample 3

Table 1. Results of peaks areas calculation after deconvolution of XPS spectra (C1s line)

Peak, eV	Peak areas, %		
	Sample 1	Sample 2	Sample 3
284.8 (fullerene)	51.1	63	73.1
285.1 (C–C, sp^3)	20.2		
286.2 (C–O)	17.2	25.3	22.2
289 (C=O)	11.5	11.7	4.7

fullerenes by acid treatment was 12 hours, the hydration procedure took 24 hours, and hydration with ozonation required 8 hours.

Differential thermal analysis showed that water removal in the sample occurs at temperatures up to 150 °C, destruction of hydroxyl groups occurs at 150–570 °C, and structural degradation of fullerene occurs at temperatures above 570 °C. The obtained data are confirmed by literature data [39, 53]. It was found that water is present in Sample 1 in an amount of 2.3 %, in Sample 2 in an amount of 9.3 %, and in Sample 3 in an amount of 8.6 %.

4. Conclusions

Thus, it has been shown that the method of producing fullerenols by hydration combined with ozonation can be used to convert fullerene into fullereneol, as it allows attaching a sufficient number of OH groups in less time compared to hydroxylation and hydration procedures. Moreover, the synthesis of fullerenols by this method is not associated with the use of toxic solvents or contamination of the final product.

Disclosure Statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

References

- [1] Lazarev S., Dolgikh M., Zamorina S., Timganova V., Bochkova M., Rayev M. Polyhydroxylated fullerenes: A review of biological properties and potential applications in biomedicine. *Int J Pharm.* 2025, 683, 126055. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2025.126055.
- [2] Borisenkova A. A., Eropkin M. Y., Konovalova N. I., Titova A. V., Markova M. A., Lyutova Z. B., Mazur A. S., Sedov V. P., Orlova V. A., Lykholay A. N., Orlova D. N., Arutyunyan A. V. Fullereneol $C_{60}(OH)_{36}$: Antioxidant, Cytoprotective, Anti-Influenza Virus Activity, and Self-Assembly in Aqueous Solutions and Cell Culture Media. *Antioxidants* 2024, 13(12), 1525. DOI: 10.3390/antiox13121525.
- [3] Bezrodnyi V. V., Mikhtaniuk S. E., Shavykin O. V., Sheveleva N. N., Markelov D. A., Neelov I. M. A Molecular Dynamics Simulation of Complexes of Fullerenes and Lysine-Based Peptide Dendrimers with and without Glycine Spacers. *Int J Mol Sci.* 2024, 25(2), 691. DOI: 10.3390/ijms25020691.
- [4] Sharoyko V. V., Kukaliia O. N., Darvish D. M., Meshcheriakov A. A., Iurev G. O., Andoskin P. A., Penkova A. V., Ageev S. V., Petukhova N. V., Timoshchuk K. V., Petrov A. V., Akentev A. V., Nerukh D. A., Mazur A. S., Maistrenko D. N., Molchanov O. E., Murin I. V., Semenov K. N. Protective action of water-soluble fullerene adducts on the example of an adduct with L-arginine. *Journal of Molecular Liquids* 2024, 401, 124702. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.124702.
- [5] Kukalia O. N., Meshcheryakov A. A., Iurev G. O., Andoskin P. A., Semenov K. N., Molchanov O. E., Maistrenko D. N., Murin I. V., Sharoyko V. V. Prospects for the use of water-soluble derivatives of light fullerenes in medicine. *Translational Medicine* 2023, 10(6), 507–521. (In Russ.) DOI: 10.18705/2311-4495-2023-10-6-507-521.
- [6] Ye L., Kollie L., Liu X., Guo W., Ying X., Zhu J., Yang S., Yu M. Antitumor Activity and Potential Mechanism of Novel Fullerene Derivative Nanoparticles. *Molecules* 2021, 26, 3252. DOI: 10.3390/molecules26113252.
- [7] Nikolaev D. N., Podolsky N. E., Lelet M. I., Iamalova N. R., Shemchuk O. S., Ageev S. V., Petrov A. V., Semenov K. N., Charykov N. A., Piotrovskiy L. B., Murin I. V. Thermodynamic and quantum chemical investigation of the monocarboxylated fullerene $C_{60}CHCOOH$. *J Chem Thermodyn.* 2020, 140, 105898. DOI: 10.1016/j.jct.2019.105898.
- [8] Markin A. V., Samosudova Y. S., Ogurtsov T. G., Smirnova N. N., Ageev S. V., Podolsky N. E., Petrov A. V., Murin I. V., Semenov K. N. Heat capacity and standard thermodynamic functions of the fullereneol $C_{60}(OH)_{24}$. *J Chem Thermodyn.* 2020, 149, 106192. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106192.

- [9] Mumyatov A. V., Troshin P. A. A Review on Fullerene Derivatives with Reduced Electron Affinity as Acceptor Materials for Organic Solar Cells. *Energies* 2023,16(4), 1924. DOI: 10.3390/en16041924.
- [10] Kausar A. Potential of Polymer/Fullerene Nanocomposites for Anticorrosion Applications in the Biomedical Field. *J. Compos. Sci.* 2022,6(12), 394. DOI: 10.3390/jcs6120394.
- [11] Saulėnienė G., Kirsnyte-Snioke M., Stirkė A., Jasulaitiene V., Straksys A., Dobilaitis S., Melo W. C. M. A. Development of photoactive biomaterial using modified fullerene nanoparticles. *Front. Chem.* 2024, 12, 1432624. DOI: 10.3389/fchem.2024.1432624.
- [12] Pochkaeva E. I., Podolsky N. E., Zakusilo D. N., Petrov A. V., Charykov N. A., Vlasov T. D., Penkova A. V., Vasina L. V., Murin I. V., Sharoyko V. V., Semenov K. N. Fullerene derivatives with amino acids, peptides and proteins: From synthesis to biomedical application. *ProgSolid State Chem.* 2020, 57, 100255. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2019.100255.
- [13] Sharoyko V. V., Ageev S. V., Podolsky N. E., Petrov A. V., Litasova E. V., Vlasov T. D., Vasina L. V., Murin I. V., Piotrovskiy L. B., Semenov K. N. Biologically active water-soluble fullerene adducts: Das Glasperlenspiel (by H. Hesse)? *J Mol Liq.* 2021, 323, 114990. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114990.
- [14] Bhakta P., Barthunia B. Fullerene and its applications: A review. *Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology* 2020, 32(2), 159–163. DOI: 10.4103/jiaomr.jiaomr_191_19.
- [15] Yang B., Chen Y., Shi J. Reactive Oxygen Species (ROS)-Based Nanomedicine. *Chem. Rev.* 2019,119(8), 4881–4985. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00626.
- [16] Wang Y., Fang H., Zhou G., Zhang G., Wang X., Zhang Z., Zhao Y., Li B. Hydrogels loaded with aqueous supramolecular fullerene complex for the promotion of diabetic chronic wound healing. *Materials Today Bio* 2025, 35, 102250. DOI: 10.1016/j.mtbio.2025.102250.
- [17] Semenov K. N., Charykov N. A., Postnov V. N., Sharoyko V. V., Vorotyntsev I. V., Galagudza M. M., Murin I. V. Fullerenols: Physicochemical properties and applications. *Prog Solid State Chem.* 2016, 44(2), 59–74. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.04.002.
- [18] Koruga D. L., Matija L. R., Stanković I. M., Pavlović V. B., Dinić A. P. Molecular “Yin-Yang” Machinery of Synthesis of the Second and Third Fullerene C₆₀ Derivatives. *Micromachines* 2025,16, 770. DOI: https://doi.org/10.3390/mi16070770.
- [19] Wang Z., Wang S., Lu Z.-H., Gao X. ChemInform Abstract: Syntheses, Structures and Antioxidant Activities of Fullerenols: Knowledge Learned at the Atomistic Level. *Journal of Cluster Science* 2015, 26, 375–388. DOI: 10.1007/s10876-015-0855-0.
- [20] Kulenova N., Sadenova M., Azamatov B., Maratuly B., Charykov N., Arshinov M., Beisekenov N. Synthesis and Characterization of a Water-Soluble Nanomaterial via Deep Nitration of Light Fullerene C₆₀. *Inorganics* 2025,13, 212. DOI: 10.3390/inorganics13070212
- [21] Andrievsky G. V., Klochkov V. K., Derevyanchenko L. I. Is C₆₀ fullerene molecule toxic?! *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2005,13,363–376. DOI: 10.1080/15363830500237267.
- [22] Ignatev V. V., Muller S. G., Pasyukov S. G., Petunin A. M., Bardina K. A. Classification of Methods for the Synthesis of Polyhydroxylated Fullerenes. Part 1. One-Step Reactions. *Chem Technol Fuels Oils* 2024, 60, 52–58. DOI: 10.1007/s10553-024-01656-3.
- [23] Bulgakov R. G., Sabirov D. S., Andrievskii G. V. Chemiluminescence in the ozonation of C₆₀ aqueous dispersions. *Russ Chem Bull*, 2012, 61, 1093–1098. DOI: 10.1007/s11172-012-0148-9.

- [24] Moztarzadeh O., Jamshidi M., Taherpour A. A., Babuska V. Molecular Modelling of Fullerene C₆₀ Functionalized by Nitric Oxide for Use in Biological Environment. *Sci. Rep.* 2024, 14, 2565. DOI: 10.1038/s41598-024-53050.
- [25] Lu Z., Ronson T.K., Heard A.W., Feldmann S., Vanthuyne N., Martinez A., Nitschke J.R. Enantioselective fullerene functionalization through stereochemical information transfer from a self-assembled cage. *Nat. Chem.* 2023, 15, 405–412. DOI: 10.1038/s41557-022-01103-y.
- [26] Zygouri P., Spyrou K., Mitsari E., Barrio M., Macovez R., Patila M., Stamatis H., Verginadis I.I., Velalopoulou A.P., Evangelou A.M., Sideratou Z., Gournis D. Rudolf P.A. facile approach to hydrophilic oxidized fullerenes and their derivatives as cytotoxic agents and supports for nanobiocatalytic systems. *Sci Rep.* 2020, 10, 8244. DOI: 10.1038/s41598-020-65117-7
- [27] Kovel E.S., Kicheeva A.G., Vnukova N.G., Churilov G.N., Stepin E.A., Kudryasheva N.S. Toxicity and Antioxidant Activity of Fullerenol C_{60,70} with Low Number of Oxygen Substituents. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 6382. DOI: 10.3390/ijms22126382.
- [28] Keshri S. Insights into the structural and thermodynamic properties of fullerols [C₆₀(OH)_n, n = 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24] in aqueous media. *Fluid Phase Equilibria* 2020, 525, 112805. DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112805.
- [29] Sharoyko V. V., Ageev S. V., Meshcheriakov A. A., Akentiev A. V., Noskov B. A., Rakipov I. T., Charykov N. A., Kulenova N. A., Shaimardanova B. K., Podolsky N. E., Semenov K. N. Physicochemical study of water-soluble C₆₀(OH)₂₄ fullerenol. *Journal of Molecular Liquids* 2020, 311, 113360. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113360.
- [30] Bezrodnyi V.V., Mikhtaniuk S.E., Vakulyuk A.Y., Neelov I.M., Sheveleva N.N., Markelov D.A., Shavykin O.V. Influence of OH Groups of Hydroxyfullerene on the Mechanism of Its Complex Formation with the Lys-2Gly Peptide Dendrimer. *Physchem* 2025, 5, 53. DOI: 10.3390/physchem5040053.
- [31] Najafi A. An investigation on dispersion and stability of water-soluble fullerenol (C₆₀OH) in water via UV–Visible spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 2017, 669, 115–118. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.12.030.
- [32] Chaban V.V., Fileti E.E. Which fullerenols are water soluble? Systematic atomistic investigation. *New J. Chem.* 2017, 41, 184–189. DOI: 10.1039/C6NJ02813F.
- [33] Kokubo K., Matsubayashi K., Tategaki H., Takada H., Oshima T. Facile synthesis of highly water-soluble fullerenes more than half-covered by hydroxyl groups. *ACS Nano* 2008, 2(2), 327–333. DOI: 10.1021/nn700151z.
- [34] Zhang L., Chen S., Yu Z., Su Y., Zhao J., Hu L., Tang J., Zhang M. Fullerenol Eye Drops Mitigate UVB-Induced Cataract Progression by Inhibiting Oxidative Stress and Cellular Senescence. *Antioxidants* 2026, 15, 118. DOI: 10.3390/antiox15010118.
- [35] Lintaruk M. S., Horbenyuk I. P. Fullerenes and their derivatives as functional materials for the detection of diverse analytes: Recent update. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 2026, 54(4), 100661. DOI: 10.1016/j.cjac.2025.100661.
- [36] Rašović I. Water-soluble fullerenes for medical applications. *Materials science and technology* 2017, 33(7), 777–794. DOI: 10.1080/02670836.2016.119811.
- [37] Vnukova N.G., Isakova V.G., Elesina V.I., Tomashevich Y.V., Churilov G.N. Study of the dependence of hydroxyl groups numbers on treatment time during the synthesis of

fullerenols. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2025, 33(10), 1036–1041. DOI: 10.1080/1536383X.2025.2485241.

[38] Andrievsky G. V., Kosevich M. V., Vovk O. M., Shelkovsky V. S., Vashchenko L. A. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 12, 1281–1282. DOI: 10.1039/C 39950001281.

[39] Afreen S., Kokubo K., Muthoosamy K., Manickam S. Hydration or hydroxylation: Direct synthesis of fulleranol from pristine fullerene [C₆₀] via acoustic cavitation in the presence of hydrogen peroxide. *RSC Adv.* 2017, 51(7), 31930–31939. DOI: 10.1039/C 7RA03799F.

[40] Malhotra R., Kumar S., Satyam A. Ozonolysis of [60]fullerene. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 11, 1339–1340. DOI: 10.1039/C 39940001339.

[41] Chokaouychai S., Zhang Q. Understanding phase-transfer catalytic synthesis of fulleranol and its interference from carbon dioxide and ozone. *Res Chem Intermed* 2020, 46, 5391–5415. DOI: 10.1007/s11164–020–04269–7.

[42] Kozev A. A. Synthesis of highly hydroxylated fullerenols C₆₀(OH)₄₂ and C₆₀(OH)₆₀ by direct hydroxylation of fullerene C₆₀ in the aquatic environment. *Sciences of Europe* 2018, 24–1(24), 12–15. (In Russ.) URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sintez-vysokogidroksilirovannyh-fullerenolov-c60-oh-42-i-c60-oh-60-pryamym-gidroksilirovaniem-fullerena-s60-v-vodnoy-srede>.

[43] Churilov G., Popov A., Vnukova N., Dudnik A., Samoylova N., Glushenko G. Controlled Synthesis of Fullerenes and Endohedral Metallofullerenes in High Frequency Arc Discharge. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2016, 24(11), 675–678. DOI: 10.1080/1536383X.2016.1207062.

[44] Churilov G. N., Vnukova N. G., Dudnik A. I., Glushchenko G. A., Dubinina I. A., Gulyaeva U. E., Popov A. A., Samoylova N. A. A method and apparatus for high-throughput controlled synthesis of fullerenes and endohedral metal fullerenes. *Technical Physics Letters* 2016, 42(5), 475–477. DOI: 10.1134/S 1063785016050072.

[45] Li J., Zhang M., Sun B., Xing G., Song Y., Guo H., Chang Y., Ge Y., Zhao Y. Separation and purification of fullerenols for improved biocompatibility. *Carbon* 2012, 50(2), 460–469. DOI: 10.1016/j. carbon.2011.08.073.

[46] Li J., Wang T., Feng Y., Zhang Y., Zhen M., Shu C., Jiang L., Wang Y., Wang C. A water-soluble gadolinium metallofullerenol: Facile preparation, magnetic properties and magnetic resonance imaging application. *Dalton Trans.* 2016, 45, 8696–8699. DOI: 10.1039/c6dt00223d.

[47] Xu Y., Stella M., Knecht S., Pavošević F., Krishna V. Resolving a three-decade misassignment in hydroxylated C₆₀ chemistry. *Commun Chem.* 2026. DOI: 10.1038/s42004–026–02020–8.

[48] Sun P., Zhou S., Yang Y., Liu S., Cao Q., Wang Y., Wågberg T., Hu G. Artificial chloroplast-like phosphotungstic acid – iron oxide microbox heterojunctions penetrated by carbon nanotubes for solar photocatalytic degradation of tetracycline antibiotics in wastewater. *Adv Compos Hybrid Mater* 2022, 5, 3158–3175. DOI: 10.1007/s42114–022–00462-x

[49] Shilin V. A., Szhogina A. A., Suyasova M. V., Sedov V. P., Lebedev V. T., Kozlov V. S. Fullerenes and fullereneols survival under irradiation. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2016, 7(1), 146–152. DOI: 10.17586/2220–8054–2016–7–1–146–152.

[50] Indeglia P. A., Georgieva A., Krishna V. B., Bonzongo J.-C. J. Physicochemical characterization of fulleranol and fulleranol synthesis by-products prepared in alkaline media. *J. Nanopart. Res.* 2014, 16, 2599. DOI: 10.1007/s11051–014–2599–4.

- [51] Georgieva A.T., Pappu V., Krishna V., Georgiev P.G., Ghiviriga I., Indeglia P., Xu X., Fan Z.H., Koopman B., Pardalos P.M., Moudgil B. Polyhydroxy fullerenes. *J. Nanopart. Res.* 2013, 15(7), 1690. DOI: 10.1007/s11051-013-1690-6.
- [52] Wang B.-Ch., Wang H.-W., Tso H.-Ch., Chen T.-L., Chou Y.-M. Theoretical studies of $C_{70}(OH)_n$ ($n=14, 16, 18$ and 20) fullerenols. *Journal of molecular Structure (Theochem)* 2002, 581(1–3), 177–186. DOI: 10.1016/S 0166-1280(01)00756-4.
- [53] Singh R., Goswami T. Understanding of thermo-gravimetric analysis to calculate number of addends in multifunctional hemi-ortho ester derivatives of fullerenol. *Thermochimica Acta* 2011, 513(1–2), 60–67. DOI: 10.1016/j.tca.2010.11.012.

EDN: GSFNWY

УДК 547.572.1'562.4:542.943.8

Study of the Antioxidant Properties of 2-Hydroxy-5-Methylcycloalkylacetophenones

Chingiz K. Rasulov^a,
Ilqar H. Ayyubov^a, Gunay Z. Heydarli^{a*},
Parvana V. Suleymanova^b, Chimnaz K. Salmanova^{a*},
Gulshen D. Gasanova^a, Ulviyya M. Gurbanova^a
*^aAcademician Y. H. Mammadaliyev Institute
of Petrochemical Processes of the Ministry of Science
and Education of the Republic of Azerbaijan
Baku, Azerbaijan
^bSumgait State University
Sumgait, Azerbaijan*

Received 05.05.2026, received in revised form 17.08.2026, accepted 28.08.2026

Abstract. Acetophenone and its functionally substituted derivatives have long been recognized as effective antioxidants and have found widespread use in the food, chemical, and pharmaceutical industries. These natural and synthetic compounds inhibit reactive oxygen species and prevent radical chain reactions, making them valuable in the aforementioned fields. In this study, we synthesized hydroxymethylcycloalkylacetophenones via the acylation of methylcycloalkylphenols with acetyl chloride in the presence of $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. We also investigated their antioxidant activity when added to diesel fuel. The experimental results demonstrated that the synthesized hydroxymethylcycloalkylacetophenones possess high antioxidant activity and can be recommended for use as diesel fuel antioxidants.

Keywords: alkylation, cycloalkylphenols, acylation, acetophenones, antioxidants.

Acknowledgements. This work was supported by the Azerbaijan Science Foundation – Grant № AEF-MGC-2024–2(50)-16/05/2-M-05

Citation: Rasulov Ch. K., Ayyubov I. H., Heydarli G. Z., Suleymanova P. V., Salmanova Ch. K., Gasanova G. D., Gurbanova U. M. Study of the Antioxidant Properties of 2-Hydroxy-5-Methylcycloalkylacetophenones. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 570–578. EDN: GSFNWY



© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: heyderligunay6@gmail.com

Исследование антиоксидантных свойств 2-гидрокси-5-метилциклоалкилацетофенонов

Ч. К. Расулов^а, И. Г. Айюбов^а,
Г. З. Гейдарли^а, П. В. Сулейманова^б,
Ч. К. Салманова^а, Г. Дж. Гасанова^а, У. М. Гурбанова^а

^аИнститут нефтехимических процессов
имени академика Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки
и образования Азербайджанской Республики
Азербайджан Баку

^бСумгаитский государственный университет
Азербайджан, Сумгаит

Аннотация. Ацетофенон и его функционально замещённые производные давно признаны эффективными антиоксидантами и нашли широкое применение в пищевой, химической и фармацевтической промышленности. Эти природные и синтетические соединения ингибируют активные формы кислорода и предотвращают развитие радикально-цепных реакций, что делает их ценными для использования в указанных областях. В настоящей работе гидроксиметилциклоалкилацетофеноны были синтезированы реакцией ацилирования метилциклоалкилфенолов ацетилхлоридом в присутствии катализатора $\text{ZnCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Также была исследована их антиоксидантная активность при введении в дизельное топливо. Результаты экспериментов показали, что синтезированные гидроксиметилциклоалкилацетофеноны обладают высокой антиоксидантной активностью и могут быть рекомендованы в качестве антиоксидантных присадок к дизельному топливу.

Ключевые слова: алкилирование, циклоалкилфенолы, ацилирование, ацетофеноны, антиоксиданты.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Научного фонда Азербайджана – грант № AEF-MGC-2024–2(50)-16/05/2-M-05.

Цитирование: Расулов Ч. К., Айюбов И. Г., Гейдарли Г. З., Сулейманова П. В., Салманова Ч. К., Гасанова Г. Дж., Гурбанова У. М. Исследование антиоксидантных свойств 2-гидрокси-5-метилциклоалкилацетофенонов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 570–578. EDN: GSFNWY

Introduction

Alkylphenols and their derivatives are widely used as antioxidants, stabilizers, and functional additives in polymers, rubbers, lubricating oils, and fuels [1–5]. However, the antioxidant efficiency of conventional alkylphenols is mainly determined by the presence of a single phenolic hydroxyl (OH) group, which limits their multifunctional performance in complex oxidation systems.

To improve the physicochemical and antioxidant properties of phenolic compounds, structural modification of alkylphenols has attracted considerable attention in recent years. One of the most promising approaches is the introduction of an acyl group into the aromatic ring to obtain hydroxyacetophenone derivatives. Unlike alkylphenols, hydroxyacetophenones contain both a phenolic hydroxyl (OH) group and a carbonyl (C=O) group. The presence of these two functional groups enhances the radical-scavenging ability of the molecules, resulting in significantly improved antioxidant activity [6–11].

Therefore, the acylation of alkylphenols is considered an efficient synthetic strategy for obtaining multifunctional phenolic compounds with high antioxidant potential [12–20].

Accordingly, the aim of the present work was to synthesize novel 2-hydroxy-5-(1-methylcycloalkyl)acetophenones by the acylation of 1-methylcycloalkylphenols with acetyl chloride, to characterize their structures using modern spectroscopic techniques, and to investigate their antioxidant activity in diesel fuel.

Experimental Part

The following starting materials were used for the studies:

para-(1-Methylcyclopentyl)phenol, previously obtained by the alkylation reaction of phenol with 1-methylcyclopentene in the presence of the KU-23 catalyst or Zeolite Y treated with orthophosphoric acid according to the method [11, 12], had the following physicochemical parameters: molecular weight –176, melting point 88°C, boiling point 147–148°C (10 mmHg).

para-(1-Methylcyclohexyl)phenol, previously obtained by the alkylation reaction of phenol with 1-methylcyclohexene in the presence of the catalyst KU-23 or Zeolite Y treated with orthophosphoric acid according to the method [11, 12], had the following physicochemical parameters: molecular weight –190, melting point 96°C, boiling point 161–163°C (10 mm Hg).

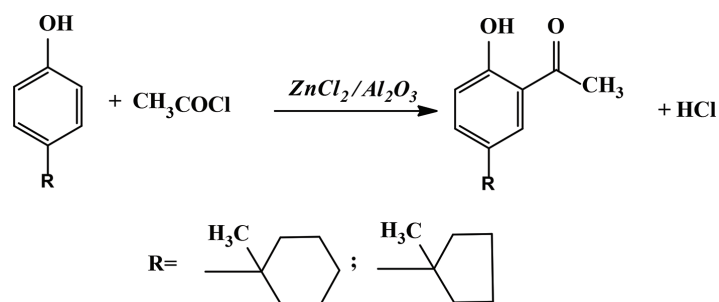
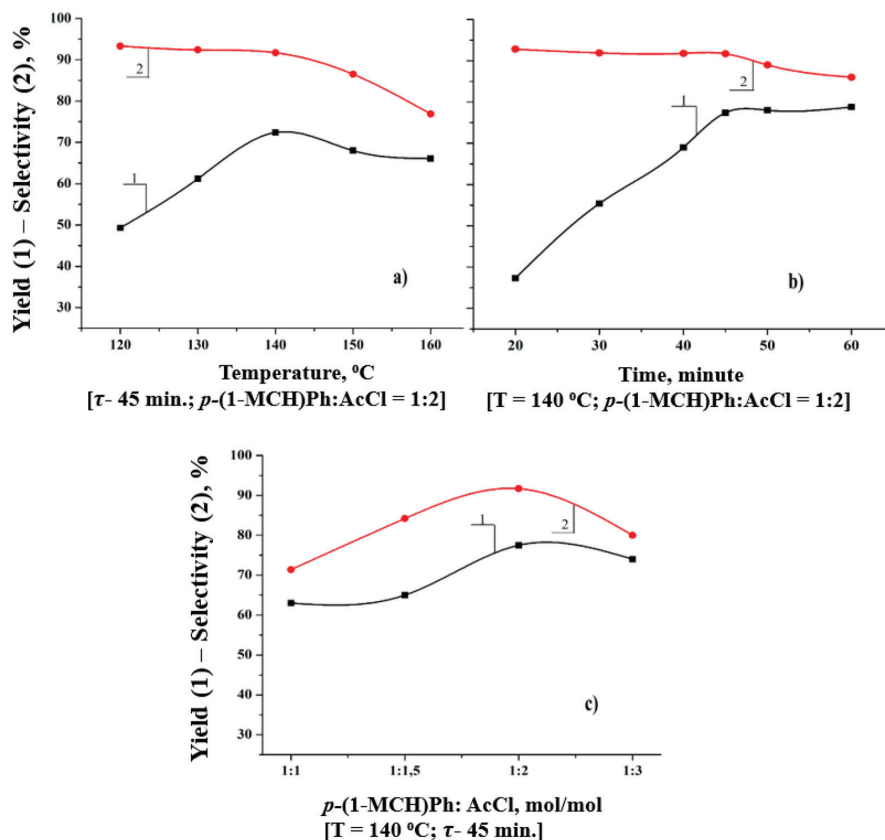
Acetyl chloride had the following physicochemical properties: molecular weight of 78, melting point of –112 °C, boiling point of 52 °C, and refractive index of 1.3710.

The structures of the synthesized compounds were confirmed by Fourier transform infrared (FT-IR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy. FT-IR spectra were recorded on a Bruker ALPHA FT-IR spectrometer using a Se–Zn crystal in the wavenumber range of 600–4000 cm^{–1}.

¹H NMR spectra were acquired on a Bruker Fourier NMR spectrometer operating at 300.18 MHz at room temperature using deuterated benzene as the solvent. Chemical shifts were referenced to tetramethylsilane as the internal standard. The number of protons corresponding to the different structural fragments was determined by integration of the respective resonance signals in the ¹H NMR spectra.

The acylation reaction was conducted as follows. A three-necked round-bottom flask equipped with a mechanical stirrer, a thermometer, and a dropping funnel was charged with *para*-(1-methylcyclohexyl)phenol (19.0 g, 0.1 mol) and 20 wt.% ZnCl₂/γ-Al₂O₃ catalyst (10 g). The reaction mixture was heated to 90 °C, after which acetyl chloride (15.7 g, 0.2 mol) was added dropwise under continuous stirring. The reaction was allowed to proceed for 20–60 min under the desired temperature. Upon completion, the catalyst was separated by filtration, and the filtrate was purified by rectification. Excess acetyl chloride was first removed by distillation at atmospheric pressure, followed by the separation of unreacted *para*-(1-methylcyclohexyl)phenol and the target product by vacuum distillation at 10 mmHg.

The acylation reaction of *p*-(1-methylcycloalkylphenol) with acetyl chloride proceeds according to the following scheme (Fig. 1):

Fig. 1. Scheme for the acylation reaction of *p*-(1-methylcycloalkyl)phenol with acetyl chlorideFig. 2. Effect of temperature (a), reaction time (b), and *p*-(1-MCH)P/acetyl chloride molar ratio (c) on the yield (1) and selectivity (2) of 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone

Results and Discussions

The influence of reaction temperature, reaction time, and the molar ratio of the reactants on the yield and selectivity of 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone is presented in Fig. 2.

As shown in Fig. 1 (a), increasing the reaction temperature from 120 to 140 °C enhanced the yield of the target product from 49.3 to 77.4 %, while the selectivity slightly decreased from 93.3 to 91.7 %. A further increase in temperature to 150–160 °C resulted in a decline in both yield (66.1 %) and

selectivity (86.5–76.8 %), which can be attributed to the formation of by-products and positional isomers at elevated temperatures. Therefore, 140 °C was identified as the optimum reaction temperature.

The effect of reaction time is illustrated in Fig. 3.2.1b. Extending the reaction time from 20 to 45 min increased the product yield from 37.3 to 77.4 %, whereas the selectivity changed only slightly, from 92.8 to 91.7 %. Increasing the reaction time to 60 min produced only a marginal improvement in yield (approximately 1.4 %), indicating that prolonged reaction times are not economically justified. Consequently, 45 min was selected as the optimal reaction time.

The influence of the reactant molar ratio is presented in Fig. 1c. The highest yield (77.4 %) and selectivity (91.7 %) were obtained at a *p*-(1-methylcyclohexyl)phenol to acetyl chloride molar ratio of 1:2. Both lower and higher acetyl chloride contents resulted in reduced catalytic performance.

Based on these results, the optimum reaction conditions for the acylation of *para*-(1-methylcyclohexyl)phenol over 20 wt.% ZnCl₂/γ-Al₂O₃ were established as follows: reaction temperature of 140 °C, reaction time of 45 min, and a *p*-(1-methylcyclohexyl)phenol/acetyl chloride molar ratio of 1:2. Under these conditions, the yield of 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone reached 77.4 % with a selectivity of 91.7 %.

The interpretation of the characteristic signals of the IR spectrum of 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone is given in Table 1.

Fig. 3 shows ¹H NMR spectrum of 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone.

Table 2 shows ¹H NMR spectral data of 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone

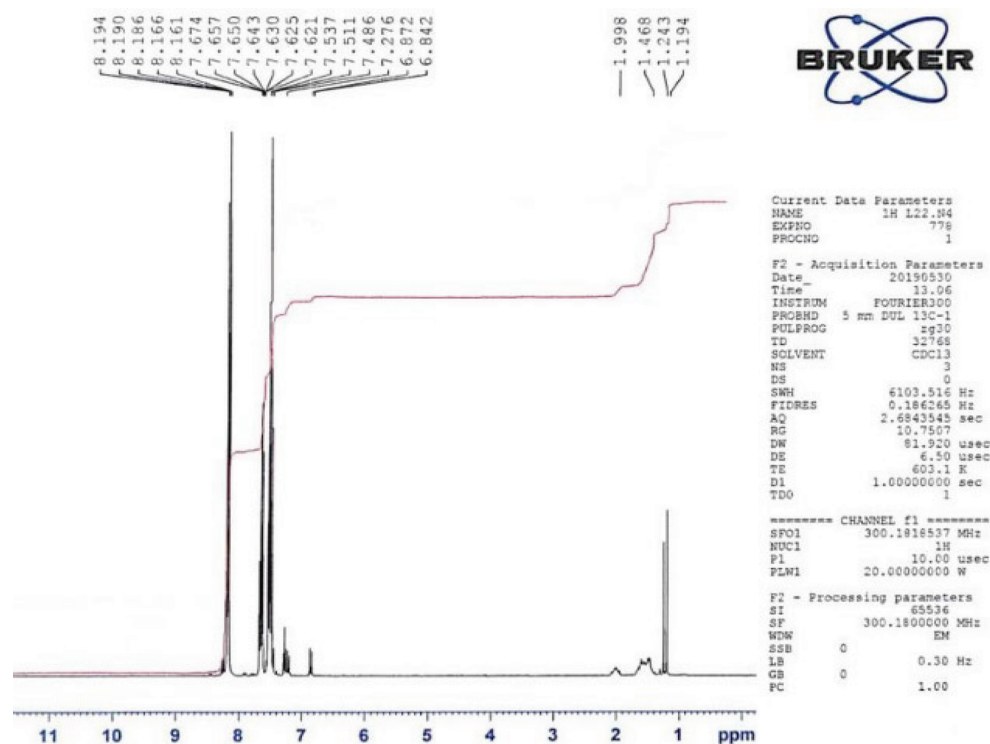
The structures of the synthesized compounds were conclusively confirmed by IR and ¹H NMR spectroscopy.

A similar procedure is used to acylate *p*-(1-methylcyclopentyl)phenol with acetyl chloride.

The antioxidant performance of the synthesized 2-hydroxy-5-methylcycloalkylacetophenones was evaluated in accordance with GOST 305–2013 using an LSART oxidation apparatus. Diesel fuel

Table 1. IR spectroscopic analysis data for 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone

Signals, cm ⁻¹	Corresponding functional groups
686,1242,1266,1278	Deformation vibrations of the O-H bond of the OH group of phenol
732	Pendulum oscillations of the CH ₂ group
771,852,878	Substituted benzene ring
926,1084	C-H bond in cycle
1036,1084	O-H bond
1242,1266,1278	C-O bond
1336	Deformation vibrations of the C-H bond of the CH ₃ group
1439,1462	Deformation vibrations of the C-H bond of the C(O)CH ₃ group
1593, 1505	Benzene ring
1613	Vibrations of the C=C bond in aromatic hydrocarbons
1680	C=O bond
2851,2921	Stretching vibrations of the C-H bond of the CH ₃ group
3040	H-C=C-H bond
3220	Stretching vibrations of the O-H bond of the OH group

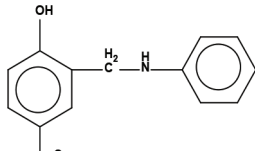
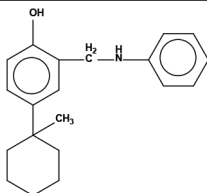
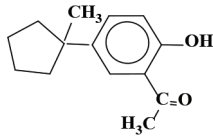
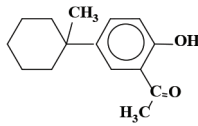
Fig. 3. ^1H NMR spectrum of 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenoneTable 2. ^1H NMR spectral data of 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone

Structure	^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm)
	$\delta = 1.19$ or 1.2 ppm, CH_3 (c), bonded to the quaternary carbon, singlet. $\delta = 1.46$ – 1.99 ppm, $5 \times \text{CH}_2$ (d) of the cyclohexyl ring, multiplet. $\delta = 6.84$ ppm, OH (a), singlet. $\delta = 7.51$ – 8.19 ppm, Ar–H (b), aromatic protons.

samples containing 0.004 wt.% of the synthesized additives, together with commercial antioxidants used for comparison, were subjected to accelerated oxidation at 120 °C for 4 h. After oxidation, the amount of insoluble deposits formed in the fuel was determined as a measure of antioxidant efficiency. In addition, the effect of the synthesized additives on the flash point of diesel fuel was evaluated. The comparative results are summarized in Table 3.

As shown in Table 3, the synthesized 2-hydroxy-5-methylcycloalkylacetophenones exhibited significantly higher antioxidant performance than the commercial antioxidants. While diesel

Table 3. Comparison of the antioxidant efficiency and flash point of diesel fuel containing synthesized 2-hydroxy-5-methylcycloalkylacetophenones and commercial antioxidants.

Additive	Flash point (°C)	Sediment (mg/100 cm ³)
Diesel fuel	57.3	4.35
DY+ 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (Ionol) (Commercial AO-1)	–	1.00
 Diesel + (2-Hydroxy-5-(C ₈ –C ₁₂ alkyl)benzylphenylamine) (Commercial AO-2)	55.2	0.90
 Diesel + (2-Hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)benzylphenylamine) (Commercial AO-3)	54	0.70
 Diesel + 2-Hydroxy-5-(1-methylcyclopentyl)acetophenone	57.3	0.18
 Diesel + (2-Hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone)	58.7	0.00

fuel without additives produced 4.35 mg/100 cm³ of insoluble deposits after oxidation, the commercial antioxidants reduced the deposit amount to 0.70–1.00 mg/100 cm³. In contrast, the synthesized compounds limited deposit formation to 0–0.18 mg/100 cm³, with 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone completely suppressing deposit formation under the test conditions.

The synthesized additives also maintained the flash point of diesel fuel within the range of 57.3–58.7 °C, which exceeds the minimum value of 55 °C required by the EN 590 specification. These results indicate that the synthesized antioxidants markedly improve the oxidation stability of diesel fuel without adversely affecting its ignition safety. Therefore, the synthesized 2-hydroxy-5-methylcycloalkylacetophenones can be considered promising multifunctional diesel fuel additives, combining excellent antioxidant efficiency with compliance with the flash-point requirements of the EN 590 standard.

Overall, the obtained results demonstrate that the synthesized 2-hydroxy-5-methylcycloalkylacetophenones are promising antioxidant additives for diesel fuel, providing excellent oxidation stability without compromising its essential safety characteristics.

Conclusion

The synthesized 2-hydroxy-5-methylcycloalkylacetophenones exhibited excellent antioxidant performance in diesel fuel at a low additive concentration of 0.004 wt.%. Compared with commercial antioxidants, the synthesized compounds provided significantly greater oxidation resistance, reducing the amount of insoluble deposits from 4.35 mg/100 cm³ in untreated diesel fuel to 0–0.18 mg/100 cm³. Among the investigated compounds, 2-hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl)acetophenone showed the highest antioxidant efficiency, completely preventing deposit formation under the experimental conditions.

In addition to improving oxidation stability, the synthesized additives preserved the flash point of diesel fuel within the range of 57.3–58.7 °C, fully satisfying the requirements of the EN 590 standard. This indicates that the additives enhance storage and oxidation stability without compromising fuel safety.

References

- [1] Emami S., Esmaili Z., Dehghan Gh., Bahmani M. Acetophenone benzoylhydrazones as antioxidant agents: Synthesis, in vitro evaluation and structure–activity relationship studies. *Food Chemistry*, 2018, 268, pp. 292–299. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.06.083.
- [2] Nqameni B., Erdogan M., Dastan A. Synthesis and structural characterization of novel O-substituted phenolic and chalcone derivatives with antioxidant activity. *Journal of Chemical Research*, 2020, 44(3–4), pp. 137–152. DOI: 10.1177/1747519820932789.
- [3] Agwaramgbo L., Okegbe T., Wright T., Jawe S., Ogburie V. Inhibition of the oxidation of acetophenone by aqueous extracts of edible fruits and vegetables. *Modern Chemistry & Applications*, 2013, 1(3), pp. 105–112. DOI: 10.4172/2329–6798.1000105.
- [4] Farzaliyeva A., Mamedov I. Antioxidant characterization of acetophenone thiosemicarbazone. *Journal of Chemistry and Material Science*, 2025, 2(1), pp. 15–18.
- [5] Jagtap R.A., Jagdade B. S., Dhonnar S. L., Shaikh S. A. Efficient synthesis, dual anti-tubercular and antioxidant activity of triazole-acetophenone derivatives: Enhanced efficacy via esterification and quantum mechanical validation of CYP121 binding. *RSC Advances*, 2026, 16, pp.22–27 DOI: 10.1039/D 5RA09368F.
- [6] Ahmadpourmir H., Attar H., Asili J., Soheili V., Taghizadeh S.F. Natural-derived acetophenones: Chemistry and pharmacological activities. *Natural Products and Bioprospecting*, 2024, 14(1), pp. 28–41. DOI: 10.1007/s13659–024–00447-x.
- [7] Chen N.-H., Wen L., Zhong Y.-L., Ding W.-N. New acetophenone derivatives from *Acronychia oligophlebia* and their anti-inflammatory and antioxidant activities. *Chemistry & Biodiversity*, 2018, 15(5), Article e1800080. DOI: 10.1002/cbdv.201800080.
- [8] Chung-Ren S., Ping-Chung K., Meei-Ling W., Liou-Jen M. Acetophenone derivatives from *Acronychia pedunculata*. *Journal of Natural Products*, 2003, 66(7), pp. 990–993. DOI: 10.1021/np030054x.

- [9] Sala A., Recio M.C., Giner R.M., Máñez S. New acetophenone glucosides isolated from extracts of *Helichrysum italicum* with anti-inflammatory activity. *Journal of Natural Products*, 2001, 64(10), pp. 1360–1362. DOI: 10.1021/np010125x.
- [10] Rigano D., Formisano C., Pagano E., Senatore F. A new acetophenone derivative from flowers of *Helichrysum italicum* (Roth) Don ssp. *italicum*. *Fitoterapia*, 2014, 99, pp. 19–26. DOI: 10.1016/j.fitote.2014.09.019.
- [11] Rasulov Ch.K., Chalishkan M.M., Salmanova Ch.Q., Naghiyeva M.V. Synthesis of 2-hydroxy-5-(3-methylcyclohexyl)aceto- and benzophenones. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2014, 4, pp. 63–66.
- [12] Rasulov Ch.K., Movsumova A. Kh., Rustamov S.T., Heydarli G.Z., Bagirzade R.Z., Farzaliyeva A.H. Cycloalkylation reactions of ortho-chlorophenol with 1(3)-methylcyclohexenes in the presence of KU-23 catalyst. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2026, 27(1), pp. 199–208.
- [13] Rasulov Ch.K., Gasanov A.A., Heydarli G.Z., Gurbanli U.R. Interaction of phenol with a liquid pyrolysis product fraction in the presence of Zeocar-600 catalyst on a continuous unit. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal*, 2025, 69(3), pp. 86–92 (In Russ.).
- [14] Rasulov Ch.K., Hasanov A.A., Hasanova G.J., Heydarli G.Z., Rustamov S.T. Polyphenols: General Concepts and Biological Activity. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2024, 25(4), pp. 1090–1107.
- [15] Rasulov Ch.K., Hasanov A.A., Heydarli G.Z., Gurbanli U.R. Reactions of phenol with fraction of liquid pyrolysis product in a continuously operated system in the presence of the Seocar-600 catalyst. *Russian Journal of General Chemistry*, 2026, 96(6), pp. 156–162.
- [16] Heydarli G.Z., Hasanov A.A., Gurbanli U.R. Interaction of 130–190 °C fraction of liquid by-products of pyrolysis with phenol in the presence of Zeocar-600M catalyst. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2025, 26(3), pp. 774–785.
- [17] Qurbanli U.R., Haydarli G.Z., Hasanov A.A., Rasulov Ch. K. Obtaining arylalkylaceto(benzo) phenones based on arylation products of phenol and 130–190 °C pyrolysis fraction in the presence of KN-30M catalyst. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2023, 24(3), pp. 381–389.
- [18] Movsumova A. Kh., Rasulov Ch.K., Heydarli G.Z., Gasanova G.D. Cycloalkylation of ortho-chlorophenol with 1-methylcycloalkenes in the presence of phosphorus-containing zeolite. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal*, 2024, 68(3), pp. 62–67 (In Russ.).
- [19] Hesenov A.A., Qurbanli U.R., Rasulov Ch.K., Haydarli G.Z., Naghiyeva M.V. Synthesis and Properties of 2-Hydroxy-3-[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-5-arylkyacetophenone. *Russian Journal of General Chemistry*, 2023, 93(3), pp. 754–759.
- [20] Haydarli G.Z., Jafarov R.P., Rasulov Ch.K., Manafova A.R. Optimization of the process of acylation of para-(1-methylcyclohexyl)phenol with acetic acid in the presence of a nanocatalytic system. *Mir Nefteproduktov*, 2022, 5, pp. 32–36 (In Russ.).

EDN: EQYKYT

УДК 547.592.661.7

Interaction of Phenol With Cyclodimers of Isoprene in the Presence of the KN-30 Zeolite-Containing Catalyst

Ulviyya R. Gurbanova*, Chingiz K. Rasulov,
Ilqar H. Ayyubov, Gunay Z. Heydarli,
Chimnaz K. Salmanova, Gulshen D. Gasanova,
Gulsum F. Hajiyeve, Konul Sh. Aliyeva Pashayeva
*Academician Y. H. Mammadaliyev Institute
of Petrochemical Processes of the Ministry of Science
and Education of the Republic of Azerbaijan
Baku, Azerbaijan*

Received 03.02.2026, received in revised form 17.08.2026, accepted 28.08.2026

Abstract. This paper presents the results of the alkylation reaction of phenol with diprene (DP), dipentene (DPT), and the isoprene cyclodimer fraction (ICF). The alkylation reactions were carried out in a batch laboratory reactor using the zeolite-containing KN-30 catalyst. To determine the optimal reaction conditions, the effects of temperature (100–160 °C), reaction time (2–6 h), phenol-to-cyclodimer molar ratio (2:1–1:2), and catalyst loading (5–15 wt.%) on the yield and selectivity of the target product were investigated.

The experimental results showed that the maximum yield of *p*-cycloalkylphenols (68.9–75.7 %) and high selectivity (85.3–92.5 %) were achieved at temperatures of 135–145 °C, reaction times of 4.5–6 h, a phenol-to-cyclodimer molar ratio of 1:1, and a catalyst loading of 10–13 wt.%. The structure and composition of the target products were confirmed by infrared (IR) spectroscopy, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, chromatographic analysis, and other physicochemical methods. The obtained results demonstrate the high efficiency of the KN-30 zeolite-containing catalyst in phenol alkylation reactions and indicate its potential for the industrial synthesis of alkylphenols with high selectivity and yield.

Keywords: phenol, diprene, dipentene, isoprene cyclodimers, KN-30, alkylation, para-cycloalkylphenol.

Citation: Gurbanova U. R., Rasulov Ch. K., Ayyubov I. H., Heydarli G. Z., Salmanova Ch. K., Gasanova G. D. Hajiyeve G. F., Aliyeva Pashayeva K. Sh. Interaction of Phenol With Cyclodimers of Isoprene in the Presence of the KN-30 Zeolite-Containing Catalyst. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 579–593. EDN: EQYKYT



Взаимодействие фенола с циклодимерами изопрена в присутствии цеолитсодержащего катализатора КН-30

У. Р. Гурбанова, Ч. К. Расулов,
И. Г. Айюбов, Г. З. Гейдарли, Ч. К. Салманова,
Г. Дж. Гасанова, Г. Ф. Гаджиева, К. Ш. Алиева Пашаева
*Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамадалиева Министерства науки
и образования Азербайджанской Республики
Азербайджан, Баку*

Аннотация. В работе приводятся результаты исследования реакции алкилирования фенола дипреном (ДП), дипентеном (ДПТ) и фракцией циклодимеров изопрена (ФЦДИ). Алкилирование осуществляли в лабораторной установке периодического действия с использованием цеолитсодержащего катализатора КН-30. С целью определения оптимальных условий реакции варьировались температура 100–160 °С, время реакции 2–6 ч, мольное соотношение 2:1÷1:2, количество катализатора 5–15 % для оценки выхода и селективности целевого продукта. Экспериментальные результаты показали, что при температуре 135–145 °С, времени реакции 4,5–6 ч, мольном соотношении фенола к циклодимерам 1:1 и количестве использованного катализатора 10–13 % достигается максимальный выход *n*-циклоалкилфенолов 68,9–75,7 % и высокая селективность 85,3–92,5 %. Структура и состав целевых продуктов были подтверждены методами инфракрасной (ИК) и ¹H, ¹³C ЯМР спектроскопии, хроматографического анализа и других физико-химических исследований. Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность применения цеолитсодержащего катализатора КН-30 в реакциях алкилирования фенола, что открывает перспективы для промышленного синтеза алкилфенолов с высокой селективностью и выходом.

Ключевые слова: фенол, дипрен, дипентен, циклодимеры изопрена, КН-30, алкилирование, пара-циклоалкилфенол.

Цитирование: Гурбанова У. Р., Расулов Ч. К., Айюбов И. Г., Гейдарли Г. З., Салманова Ч. К., Гасанова Г. Дж., Гаджиева Г. Ф., Алиева Пашаева К. Ш. Взаимодействие фенола с циклодимерами изопрена в присутствии цеолитсодержащего катализатора КН-30. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 579–593. EDN: EQYKYT

Введение

Алкилфенолы являются исходным сырьем для синтеза высокоэффективных химических добавок полимерных материалов, синтетических каучуков, присадок к маслам и топливам, бактерицидов, пестицидов, инсектицидов, гербицидов, а также они используются в качестве лигандов для катализаторов олиго- и полимеризационных процессов нового поколения [1–10].

Реакции алкилирования фенола с разными алкилирующими агентами в присутствии кислотных катализаторов достаточно хорошо изучены. Их применение сопряжено с различными

техническими трудностями, загрязнением сточных вод, образованием побочных продуктов и отходов, а также большим расходом катализатора [11–15]. В последние годы гетерогенные катализаторы, особенно на основе цеолитов, широко используются в реакциях алкилирования. Цеолиты обладают высокой каталитической активностью благодаря большой площади поверхности, разнообразию кислотных центров и термической стабильности [16–20]. С другой стороны, они широко распространены в природе, недороги и пригодны для повторного использования. Эти свойства позволяют эффективно применять цеолиты в процессах алкилирования, циклоалкилирования, изомеризации и других органических превращений.

В данной статье представлены результаты исследования реакции фенола с дипреном (ДП), дипентеном (ДПТ) и циклодимерной фракцией изопрена (ФЦДИ) в условиях серийного производства с использованием цеолитсодержащего гетерогенного катализатора КН-30 (ТУ 21770–011–07522276–2008). Катализатор КН-30 является высокоселективным катализатором на основе цеолита ZSM-5.

Экспериментальная часть

Для получения *пара*-циклоалкилфенолов были использованы следующие исходные вещества:

Фенол: температура плавления 40–42 °С; температура кипения 182 °С; $n_D^{20} = 1,4503$; $\rho_4^{20} = 1,071 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; молекулярная масса – 94; чистота – 98 %.

1-метил-3-изопропенилциклогексен (ДП): температура кипения 160–161 °С; $n_D^{20} = 1,4656$; $\rho_4^{20} = 0,8347 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; молекулярная масса – 136; чистота – 98 %.

1-метил-4-изопропенилциклогексен (ДПТ): температура кипения 174–175 °С; $n_D^{20} = 1,4745$; $\rho_4^{20} = 0,8476 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; молекулярная масса – 136; чистота – 96,8 %

1-метил-3(4)-изопропенилциклогексен (ФЦДИ): температура кипения 160–180 °С; $n_D^{20} = 1,4735$; $\rho_4^{20} = 0,8458 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; молекулярная масса – 136.

Схема лабораторной установки, работающей в периодическом режиме, приведена на рис. 1.

Изначально для проведения реакции была подготовлена трёхгорлая лабораторная колба объёмом 250 мл, оснащённая механической мешалкой, нагревателем, капельной воронкой и термометром. Количество исходных веществ заранее взвешивается на лабораторных весах и готовится к введению в колбу, при этом первоначально добавляется фенол. Затем активированный катализатор КН-30, частично измельчённый в ступке, добавляется в колбу, после чего система нагревается и начинается механическое перемешивание. Когда температура достигает 40–45 °С, через капельную воронку в трёхгорлую колбу вводится рассчитанное количество алкилирующего агента. После полного добавления алкилирующего агента температура повышается до 100–160 °С, и смесь перемешивается в течение 2–6 ч. По завершении реакции смесь охлаждается до 40 °С, после чего катализатор удаляется из реакционной среды методом фильтрации через стеклянный ватный фильтр.

Полученная реакционная смесь направляется на стадию ректификации, которая проводится в два этапа:

1. На первом этапе при атмосферном давлении проводится дистилляция до 200 °С, при которой отделяются непрореагировавшие циклен и фенол.

- 1 – штатив;
- 2 – двигатель;
- 3 – нагреватель;
- 4 – трёхгорлая колба;
- 5 – капельная воронка;
- 6 – механическая мешалка;
- 7 – термометр.

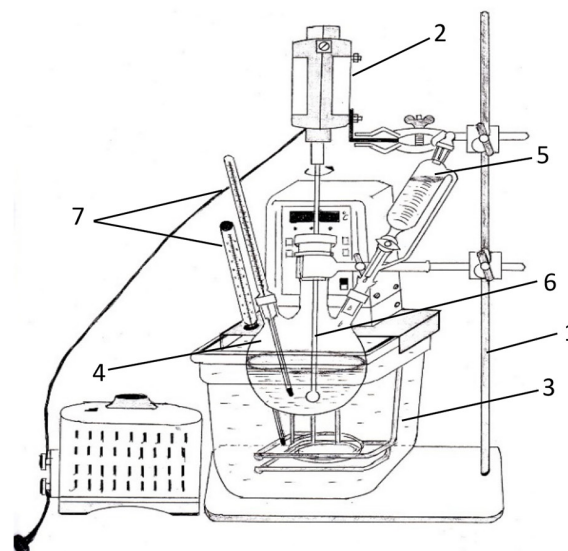


Рис. 1. Схема лабораторной установки, работающей в периодическом режиме

Fig. 1. Schematic diagram of the laboratory batch reactor setup

2. На втором этапе остаточная фракция дистиллируется под вакуумом (10 мм рт.ст.), при этом выделяется целевой продукт – *para*-[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]фенолы.

Таким образом, обеспечивается как повторное использование непрореагировавших исходных веществ, так и получение целевого продукта с высоким выходом и селективностью.

Результаты и их обсуждение

Реакция циклоалкилирования фенола циклодимерами изопрена протекает по механизму электрофильного ароматического замещения. Ароматическое кольцо фенола имеет высокую электронную плотность, поэтому активно к атаке электрофила.

Стадии механизма

1. Образование электрофила

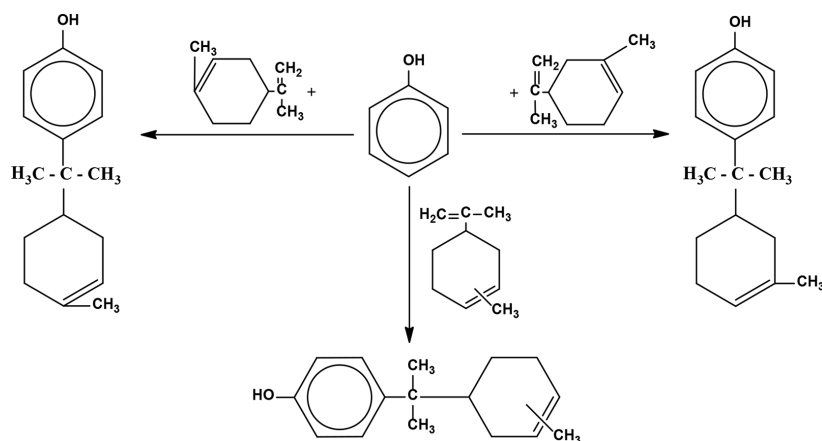
Циклодимеры изопрена в присутствии кислотного катализатора (КН-30) протонируются или превращаются в карбокатионы. Брэнстедовские кислотные центры катализатора играют важную роль.

2. Электрофильное ароматическое замещение

Гидроксильная группа фенола активирует кольцо, особенно *орто*- и *пара*-положения, увеличивая их восприимчивость к атаке карбокатиона. Карбокатион атакует ароматическое кольцо и формируется σ -комплекс (ион арена).

3. Отщепление протона и восстановление ароматичности

Из σ -комплекса отщепляется протон, ароматическая система восстанавливается. Уравнения реакции циклоалкилирования фенола циклодимерами изопрена приведены далее:



С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход *n*-циклоалкилфенолов, изучали влияние температуры, времени реакции, мольного соотношения исходных компонентов и количества катализатора на выход и селективность целевых циклоалкилфенолов.

Температуру реакции варьировали в интервале 100–160 °С, время 2–6 ч, мольное соотношение – 2:1÷1:2, количество катализатора 5–15 %.

На рис. 2 приведены результаты опытов по алкилированию фенола с ДП в присутствии катализатора КН-30.

Как видно из рис. 2а, при повышении температуры реакции от 100 до 120 °С выход целевого продукта увеличивается с 56.3 до 68.9 %, а селективность возрастает с 86.7 до 91.7 %. Низкий выход и селективность при низких температурах объясняются образованием циклоалкилфенилового эфира, который с повышением температуры мигрирует в *орто*-положение фенола, образуя *орто*-циклоалкилфенол. При повышении температуры до 135 °С выход целевого продукта достигает 75.7 %, а селективность составляет 92.5 %. Однако при повышении температуры до 160 °С выход снижается до 67.7 %, а селективность по *n*-циклоалкилфенолу также снижается до 79.8 %, что связано с увеличением побочных реакций. Из экспериментов ясно, что оптимальная температура реакции составляет 135 °С.

Оптимальное время реакции составляет 4,5 ч, при этом достигаются наибольшие значения выхода и селективности продукта. При дальнейшем увеличении продолжительности реакции наблюдается снижение эффективности процесса (рис. 2б).

Концентрация ДП в реакционной смеси играет определяющую роль при получении *n*-циклоалкилфенола. Как видно из рис. 2, при избыточной концентрации ДП выход целевого продукта составляет 39.2 %. Это объясняется образованием в результате реакции ди- и тризамещенных циклоалкилфенолов:

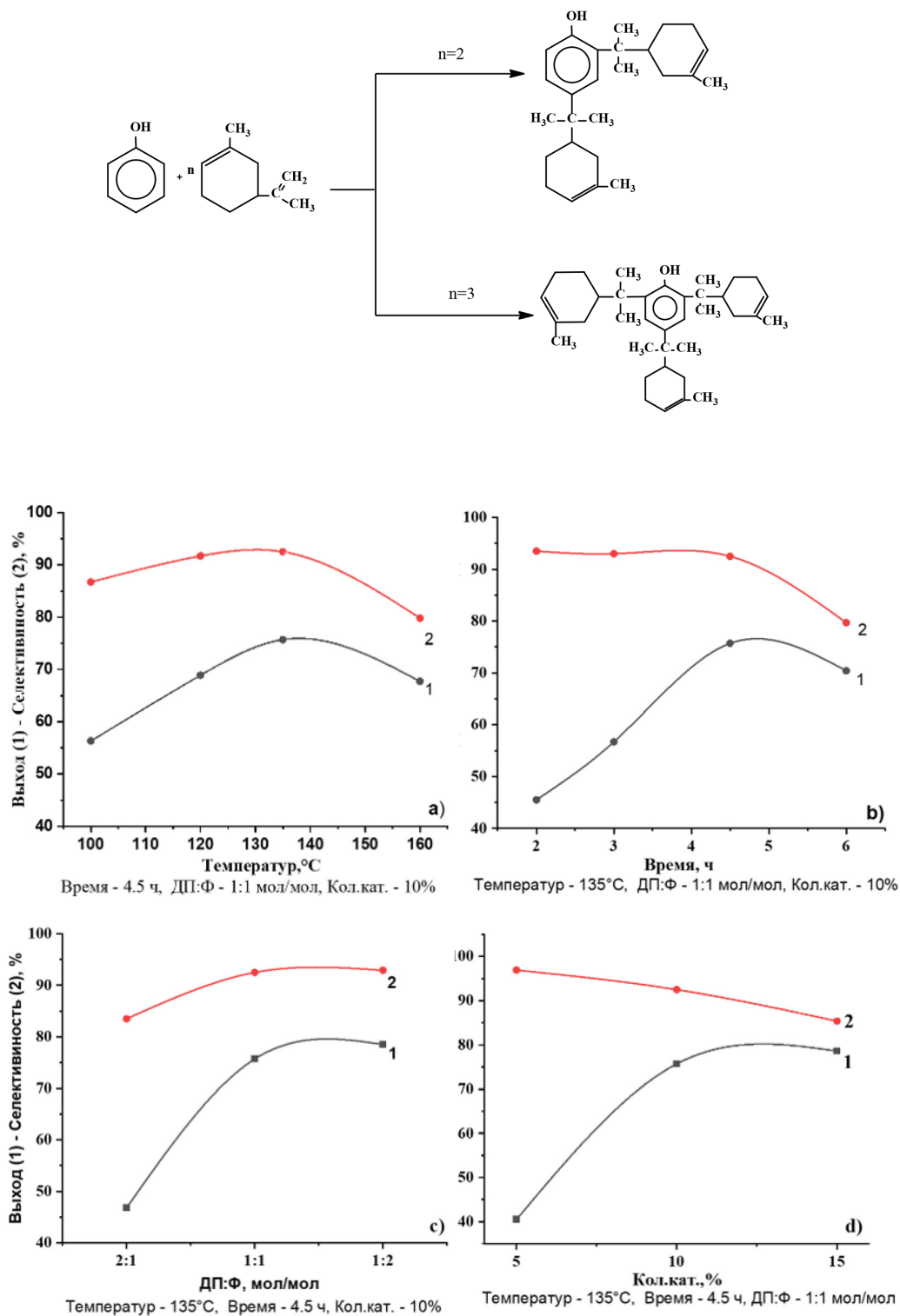
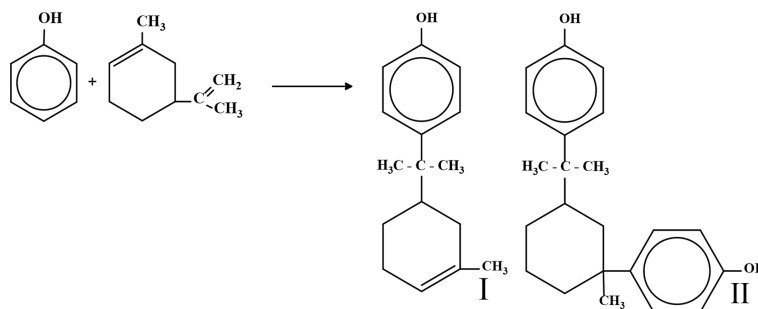


Рис. 2. Зависимость выхода (1) и селективности (2) *n*-(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)фенола от температуры (а), от времени реакции (б), мольного соотношения ДП к фенолу (с) и количества катализатора (д)

Fig. 2. Effect of temperature (a), reaction time (b), DP-to-phenol molar ratio (c), and catalyst loading (d) on the yield (1) and selectivity (2) of *p*-(3-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl)phenol

При молярном соотношении фенола к ДП 1:1 выход целевого продукта, *n*-(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)фенола, составляет 75.7 %, а селективность – 92.5 %. Хотя график показывает, что выход и селективность незначительно увеличиваются при использовании избыточного количества фенола, применение больших количеств фенола экономически нецелесообразно (рис. 2с).

Анализ алкилата при алкилировании показывает, что взаимодействие фенола с дипреном протекает как по кратной связи боковой цепи алкилциклена, так и по двойной связи цикла:



Анализ состава алкилата показывает, что основную долю продуктов составляют соединения (I), содержащие одно фенильное кольцо. Это свидетельствует о том, что реакция преимущественно протекает по двойной связи боковой цепи дипрена. Такое направление реакции обусловлено тем, что разрыв двойной связи в боковой цепи требует меньших энергетических затрат. В то же время двойная связь в циклогексеновом кольце находится в более устойчивой, сопряжённой (кольцевой) системе, и её вовлечение в реакцию связано с необходимостью преодоления более высокого энергетического барьера. В результате присоединение по двойной связи кольца протекает менее интенсивно, и продукты типа (II) образуются в меньших количествах. Таким образом, процесс направлен преимущественно по энергетически более выгодному пути – через реакцию по боковой цепи. При этом варьирование условий реакции и мольного соотношения исходных компонентов позволяет в определённой степени.

При низком количестве катализатора (5 %) выход целевых продуктов составляет 40,5 %, а селективность – 96,7 %. Высокая селективность объясняется рециркуляцией исходных компонентов. Как показано на рис. 2d, максимальный выход (75.7 %) и селективность (92.5 %) достигаются при количестве катализатора 10 %. При увеличении количества катализатора до 15 % выход возрастает до 78,6 %, но селективность снижается до 83,0 % из-за образования побочных продуктов.

Таким образом, для осуществления реакции алкилирования фенола с дипреном в присутствии цеолитсодержащего катализатора КН-30, найдены оптимальные условия: температура – 135 °С; время реакции 4,5 ч, мольное соотношение фенола к ДП – 1:1 моль/моль; количество катализатора 10 %. При этих условиях выход *n*-циклоалкилфенола составляет 75,7 % на взятый фенол, селективность – 92.5 % по целевому продукту.

Хроматографический анализ циклоалкилфенолов осуществляли на хроматографе ХМ-72 с детектором по теплопроводности. Длина колонки 2 м, твердый носитель – Хроматон N-AW-ДМС, промытый кислотой и силанизированный диметилхлорсианом фр. 0,2–0,25 мм. Непод-

вижная фаза – 5 %-ный метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки 50°C, конечная температура 280°C, скорость программирования – 10°C в мин, скорость газаносителя гелия – 50 мл/мин, температура испарителя – 355°C, температура детектора – 300°C, скорость диаграммной ленты – 60 мм/ч. Для расчета использовали метод внутренней нормализации, основанный на приведении к 100 % суммы площадей пиков.

Плотность (ρ) метилциклоалкилфенолов определяли способом ASTM D 5002 на приборе «DMA 4500 M» (фирма Anton Paar), лучепреломление (n_D^{20}) на приборе «AbbeMat 500» (фирма Anton Paar), кинетическую вязкость способом ASTM D 445 на приборе «Atabinger SVM» (фирма Anton Paar), молекулярную массу при 200 °C на масс-спектрометре MX-1303.

Элементный состав полученных продуктов определяли на приборе «eсо Europe B.V.» (VOUERSWEG 118–6161 AG GELEEN-NEDERLAND Postbus 1174–6160 BO GELEEN). ИК-спектры сняты на спектрометре «Spektrum BX» (фирма «Perkin-Elmer») и «ALPHA IQ Furye» (фирма BRUKER) в диапазоне волновых чисел 600–4000 cm^{-1} на кристалле ZnSe. Спектры ^1H ЯМР снимали на приборе «BRUKER WP-400» (300 МГц, внутренний стандарт-тетраметилсилан).

Идентификацию *n*-циклоалкилфенола на основе ДП – *n*-(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)фенола проводили методами ИК- и ^1H ЯМР- спектроскопии (рис. 3).

822 cm^{-1} – характерен для *para*-замещённого бензольного кольца; 642, 724, 751 cm^{-1} – полосы, соответствующие *meta*-замещённому бензольному кольцу; 1013, 1082, 1105, 1179 cm^{-1} – валентные колебания связи C–O; 1231, 1441, 2860, 2953 cm^{-1} – деформационные и валентные колебания связей C–H в группах CH_2 и CH_3 ; 914, 928, 976 cm^{-1} – деформационные колебания связи C–H в аллильной группе ($\text{HC}=\text{C}$); 1510, 1597, 1612 cm^{-1} – валентные колебания связи C=C

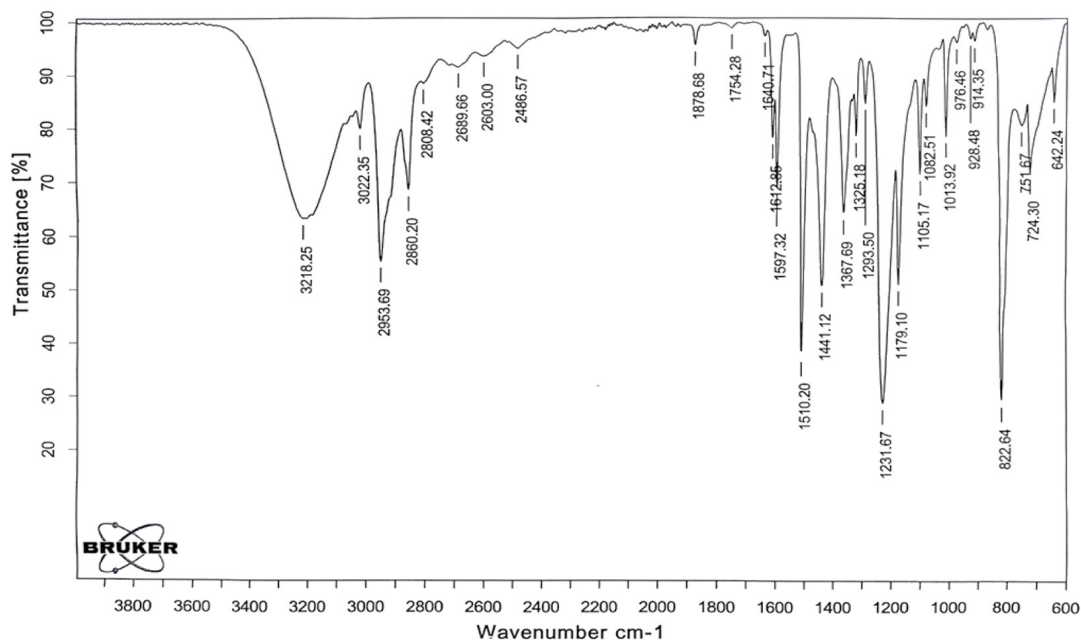
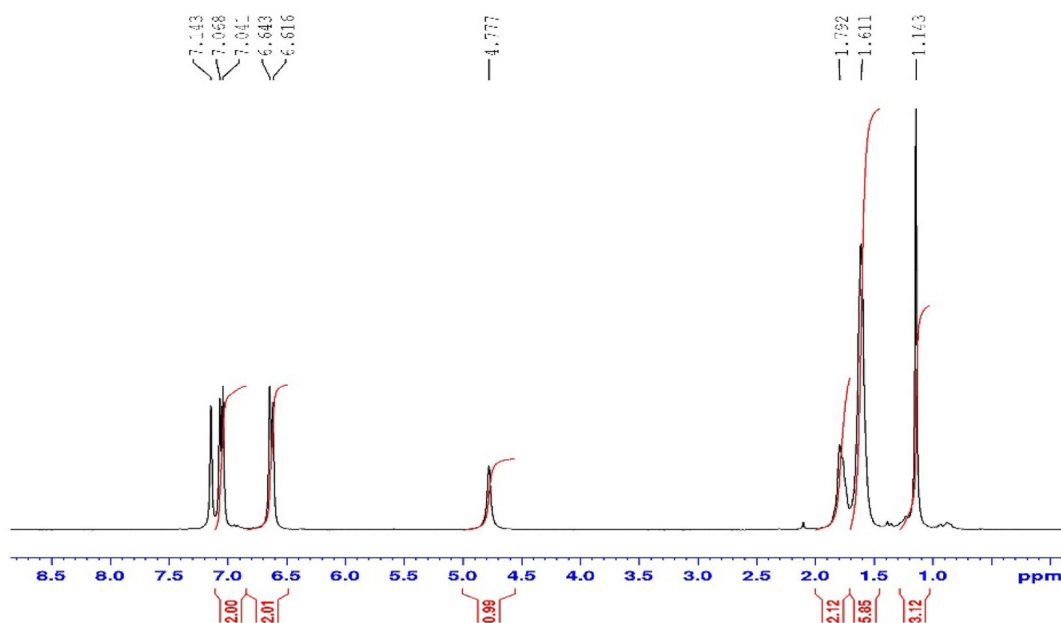


Рис. 3. ИК-спектральный анализ *n*-(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)фенола

Fig. 3. FTIR spectral analysis of *p*-(3-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl)phenol

Рис. 4. ^1H ЯМР-спектральный анализ *n*-(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)фенолаFig. 4. ^1H NMR spectral analysis of *p*-(3-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl)phenol

в аллильной системе ($\text{HC}=\text{C}-$); 3022 cm^{-1} – валентное колебание связи $\text{C}-\text{H}$ в аллильной группе ($\text{HC}=\text{C}-$).

^1H ЯМР-спектр соединения *n*-(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)фенола (рис. 4, 5) был зарегистрирован на спектрометре Bruker при частоте 300 МГц в растворителе CDCl_3 . В спектре наблюдаются следующие характерные сигналы:

- $\delta = 7.14\text{--}6.61\text{ ppm}$ (4H, аром.). Эти сигналы соответствуют протонам ароматического кольца и подтверждают наличие *para*-замещённого фенольного фрагмента;
- $\delta = 4.77\text{ ppm}$ (1H, синглет). Данный сигнал предположительно относится к протону гидроксильной группы ($-\text{OH}$) фенольного фрагмента;
- $\delta = 1.79\text{--}1.14\text{ ppm}$ (мультиплет). Наблюдаемые сигналы относятся к протонам алифатической части молекулы (CH_3 и CH_2 группы), входящим в состав циклоалкенильного и изопропильного фрагментов.

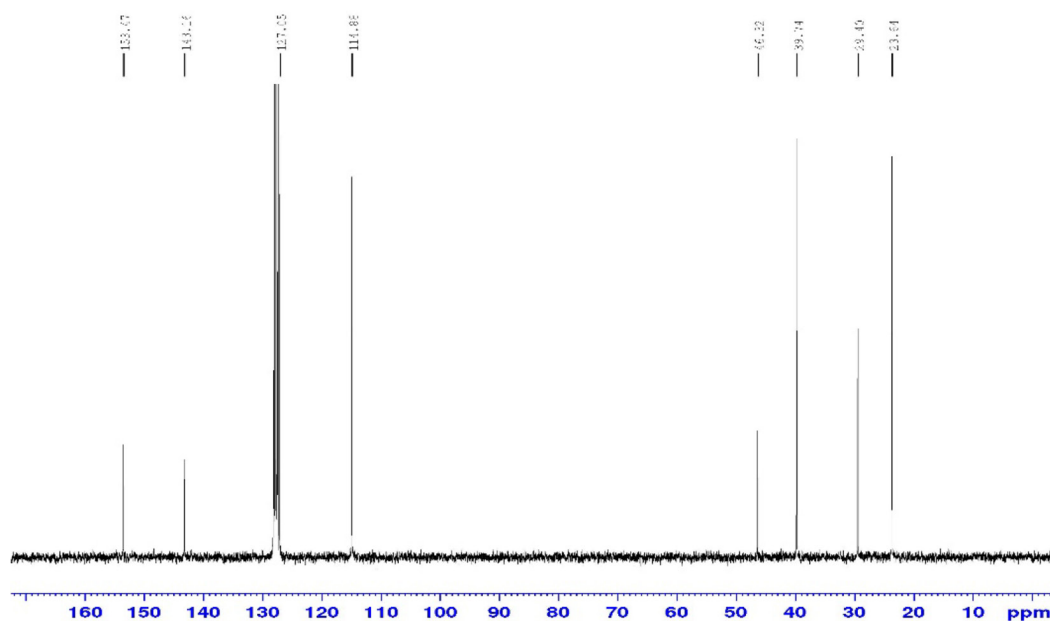
153.47 ppm – сигнал ароматического атома углерода, непосредственно связанного с гидроксильной группой фенольного фрагмента ($\text{C}-\text{OH}$).

143.16 ppm – сигнал четвертичного ароматического атома углерода (*ipso*-C), связанного с алкильным заместителем фенольного кольца.

127.05 и 117.88 ppm – сигналы ароматических атомов углерода $\text{C}-\text{H}$ фенольного кольца (*орто*- и *мета*-положения), что подтверждает *para*-замещённую структуру соединения

47.22 ppm – сигнал алифатического атома углерода, связанного с ароматическим фрагментом/алкильным заместителем.

29.45 и 23.84 ppm – сигналы алифатических атомов углерода метиленовых и метильных групп циклоалкенильного и изопропильного фрагментов.

Рис. 5. ^{13}C ЯМР-спектральный анализ *p*-(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)фенолаFig. 5. ^{13}C NMR spectral analysis of *p*-(3-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl)phenol

Аналогичным образом изучены реакции взаимодействия фенола ДПТ и ФЦДИ в присутствии цеолитсодержащего катализатора КН-30. Для каждой реакции найдены оптимальные условия. Установлено, что при оптимальном режиме алкилирования фенола с ДПТ (температура 145 °С, время реакции 6 ч, мольное соотношение фенола к ДПТ 1:1, количество катализатора 13 %), выход целевого продукта – *n*-(4-метилциклогексен-3-ил-изопропил)фенола составляет 68,9 % на взятый фенол, селективность – 85,3 % по *n*-циклоалкилфенолу.

Результаты исследования реакции алкилирования фенола с ФЦДИ показали, что приемлемым выходом (71,2 %) и селективностью (88,5 %) в процессе получения *para*-[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]фенола являются: температура – 140 °С, время реакции – 5,5 ч, мольное соотношение фенола к ЦДИ – 1:1, количество катализатора – 12 % (на взятый фенол).

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики и элементный состав синтезированных *n* – циклоалкилфенолов.

Для образца катализатора КН-30 были исследованы морфология поверхности с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и элементный состав методом рентгенофлуоресцентного (РФ) анализа. Также была определена распределённость элементов в приповерхностных слоях. СЭМ-изображение образца (рис. 6) и спектры РФ-анализа (рис. 7) представлены на нижеприведенных рисунках.

Образец КН-30 был высушен в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течение 2 ч. После этого были проведены термический и рентгенофазовый анализы. Рентгенофазовый состав образца катализатора КН-30 исследовали на дифрактометре XRD TD 3500 (Китай) с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и Ni-фильтра. Съёмка

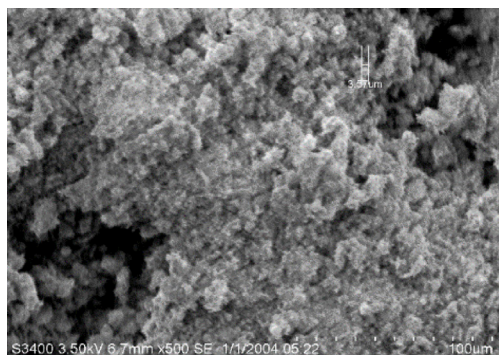


Рис. 6. СЭМ-изображение образца КН-30

Fig. 6. SEM image of the KN-30 sample

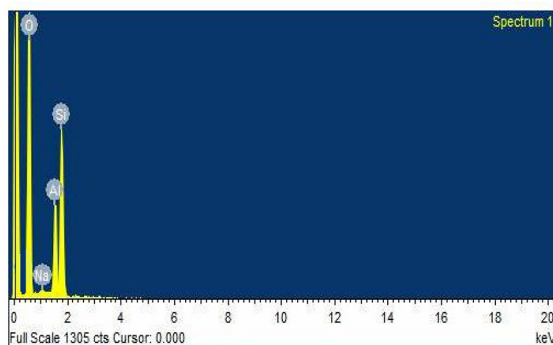


Рис. 7. Рентгенофлуоресцентный спектр образца КН-30

Fig. 7. X-ray fluorescence (XRF) spectrum of the KN-30 sample

Таблица 1. Результаты РФ-анализа образца катализатора КН-30

Table 1. Results of XRF analysis of the KN-30 catalyst sample

Элемент	Тип линии	Массовая доля, %	Атомная доля, %
^{11}Na	K	0.40	0.71
^{13}Al	K	13.91	9.91
^{14}Si	K	31.30	22.43
O	K	54.39	66.95
Total		100	100

рентгенограмм осуществлялась с шагом сканирования $0,1^\circ$, временем накопления 7 с на точку, при напряжении 35 кВ и токе 30 мА. С помощью рентгенофазового анализа было изучено строение образца катализатора. Особое расположение активных центров в структуре катализатора обеспечивает возможность протекания различных реакций превращения углеводородов при одинаковых температурах, давлениях и скоростях подачи исходных веществ (табл. 1).

Следует отметить, что первичную информацию о состоянии вещества можно получить также по внешнему виду рентгеновских кривых. Как видно из рентгенограммы КН-30 (рис. 8), наблюдаются узкие и интенсивные дифракционные пики, характерные для хорошо кристаллизованного силиката Е (SiO_2) с интенсивными максимумами при $00-047-0715$. Образец имеет кубическую структуру, параметры элементарной ячейки составляют: $4.9896 \times 4.9896 \times 17.061 <90.0 \times 90.0 \times 120.0>$. Возможное наложение линий пропорционально количеству рефлексов и определяется коэффициентом повторяемости. Термическая стойкость и изменение массы образцов были исследованы методом синхронного термического анализа на приборе STA-449 “Jupiter F3” (Германия). Анализ проводился в динамическом режиме в токе азота при скорости нагрева 10 К/мин в температурном диапазоне $22.5-850^\circ\text{C}$. Скорость потока инертного газа (N_2) составляла 20 мл/мин, масса каждого исследуемого образца – 10 мг.

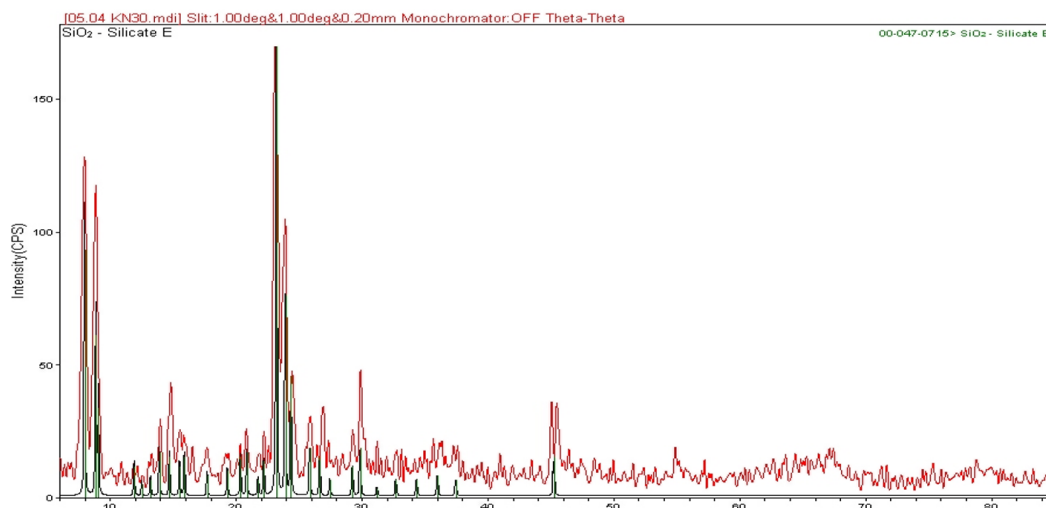


Рис. 8. Рентгенограмма образца КН-30

Fig. 8. X-ray diffraction (XRD) pattern of the KN-30 sample

В приведённой ниже таблице представлено обсуждение реакции алкилирования фенола дипреном в присутствии различных катализаторов (табл. 2).

На основании анализа экспериментальных результатов установлено, что по сравнению с ранее известными катализаторами цеолитсодержащий катализатор КН-30 проявляет более высокую эффективность в реакции алкилирования фенола изопреновыми циклодимерами.

В таблице представлены физико-химические параметры и элементный состав полученных *n*-циклоалкилфенолов, что позволяет оценить их свойства (табл. 3).

Полученные *пара*-циклоалкилфенолы были использованы в качестве исходных соединений для получения *пара*-циклоалкилфенол-аминных смол (ПАФАС). ПАФАС получали взаимодействием *пара*-циклоалкилфенолов уротропином при температуре 140 °С в течение 30 мин.

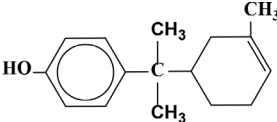
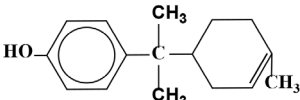
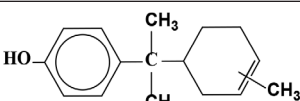
В результате получают порошкообразные кристаллы желтоватого цвета с температурой размягчения 103–107 °С, содержание азота – 2,37–3,04 %.

Таблица 2. Сравнительные данные реакции алкилирования фенола дипреном в присутствии различных катализаторов

Table 2. Comparative data for the alkylation of phenol with diprene in the presence of different catalysts

Параметры	NaHSO ₄	КУ-2	КУ-23	КН-30
1. Температура, °С	160	135	145	135
2. Время реакции, ч	4	4	5	4.5
3. Фенол: ДП, моль/моль	2:1	2.5:1	1:1	1:1
4. Количество катализатора, %	10	12	15	10
Выход, %	77.8	76.6	73.5	75.7
Селективность, %	84.1	83.4	91.6	92.5

Таблица 3. Физико-химические показатели и элементный состав *n*-циклоалкилфеноловTable 3. Physicochemical properties and elemental composition of *p*-cycloalkylphenols

Структурная формула	Темп., °C/10 мм рт.ст.	Темп. кип., °C	Мол. масса	Элементный состав, ч, %	
				вычислено найденно	
				С	Н
	193–195	106–107	230	$\frac{83.5}{83.8}$	$\frac{9.6}{9.2}$
	198–202	108	230	$\frac{83.5}{82.8}$	$\frac{9.6}{9.1}$
	194–201	107–108.5	230	$\frac{83.5}{82.7}$	$\frac{9.6}{8.9}$

ПАФАС использована в качестве термостабилизатора полипропилена с положительными результатами.

Выводы

1. В результате проведённых исследований впервые осуществлена реакция алкилирования фенола дипреном, дипентеном и изопреновыми циклодимерами в периодическом режиме в присутствии цеолитсодержащего катализатора КН-30, что позволило получить алкилфенолы с высоким выходом и селективностью. Определены оптимальные условия реакции: температура 135–145 °C, продолжительность 4,5–6 ч, мольное соотношение фенола к циклодимеру 1:1 и количество катализатора 10–13 %. В этих условиях основной продукт (*n*-циклоалкилфенолы) образуется с выходом 68,9–75,7 % и селективностью 85,3–92,5 %.

2. Для подтверждения молекулярной структуры и состава синтезированных циклоалкилфенолов были использованы спектроскопические методы, такие как ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопия. Также были тщательно исследованы их физико-химические характеристики и элементный состав.

Список литературы / References

- [1] Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C. Natural phenolic antioxidants in bioanalytical chemistry: state of the art and prospects of development. *Russian Chemical Reviews*. 2015. 84(2), pp. 194–224.
- [2] Nasirov F.A., Djahangirov M.B., Agazade U.M., Hasanova G.N., Gurbanova U.R., Movsumova A.K., Rasulov Ch.K. Synthesis of nickel and cobalt catalytic dithiosystems based on chlorophenols for the polymerization of butadiene into low and high-molecular-weight polybutadienes. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2025. 26(2), pp. 580–587.

- [3] Naghiyeva E. A., Gadirov A. A., Farzaliyev V. M., Mammadova R. A., Nasirova S. I. Multifunctional alkylphenolate additives to motor oil. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2023. 24(3), pp. 554–562.
- [4] Расулов Ч. К., Гасанова Г. Д., Нагиева М. В., Гейдарли Г. З., Мовсумова А. Х. Циклоалкилфенолы: синтез, свойства и области применения. *Башкирский химический журнал*. 2025. 32(2), с. 74–82. [Rasulov Ch.K., Hasanova G.D., Naghiyeva M.V., Heydarli G.Z., Movsumova A. Kh. Cycloalkylphenols: synthesis, properties and applications. *Bashkir Chemical Journal*. 2025. 32(2), pp. 74–82. (In Russ.)].
- [5] Rasulov Ch.K., Azizov A.G., Salmanova Ch.K., Ahmedbekova S.F., Zeynalova L.B., Mammadova F.M. Synthesis of p-arylphenilamine resin and investigation of its antioxidant action as an additive to petroleum luminophores. *Petroleum Chemistry*. 2006. 46(4), pp. 306–309.
- [6] Rasulov Ch.K., Hasanov A. A., Hasanova G.J., Heydarli G.Z., Rustamov S. T. Polyphenols: general concepts and biological activity. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2024. 25(4), pp. 1090–1107.
- [7] Rustamov S.T., Rasulov Ch.K., Naghiyeva M.V. Synthesis and antioxidant activity of sterically hindered phenols (mini-review). *Izvestiya Tula State University. Natural Sciences*. 2024. 3, pp. 3–18 (In Russ.).
- [8] Afreen G., Upadhyayula S. Alkylation of phenol and substituted phenols with C 1-C 4 alcohols/olefins as an upgrading route for bio-oil oxygenates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. 147, pp. 111189–111202.
- [9] Lindner T. Stabilizers and additives for polymer and lubricant industries. *Journal of Industrial Chemistry*. 2019. 62(1), pp. 12–22.
- [10] Zhan W., Jia D., Jin Y.L. Synthesis and evaluation of amines/phenolics antioxidants for TMPTO base oil. *Industrial Lubrication and Tribology*. 2020. 72(1), pp. 46–53.
- [11] Cole-Hamilton D.J., Tooze R.P. Homogeneous Catalysis – Advantages and Problems. In: Cole-Hamilton, D.J., Tooze, R.P. (eds) *Catalyst Separation, Recovery and Recycling. Catalysis by Metal Complexes*. Springer, Dordrecht. 2006, 30.
- [12] Konrath R., Heutz F.J.L., Kamer P.C.J., Vogt D. Contemporary Catalysis: Science, Technology, and Applications, ed. P. C.J. Kamer, D. Vogt, and J. Thybaut, *The Royal Society of Chemistry*, 2017., pp. 709–748.
- [13] David J. Cole-Hamilton. Homogeneous Catalysis-New Approaches to Catalyst Separation. *Recovery, and Recycling.Science*. 2003. 299(5613), pp. 1702–1706.
- [14] Dasireddy V.D.B.C., Singh G., Joseph S., Sugi Y., Vinu, A. Homogeneous Friedel–Crafts Alkylation. In *Industrial Arene Chemistry*, J. Mortier (Ed.). 2023. P. 555
- [15] Rasulov Ch.K., Mekhtizade R. A., Aghamaliyev Z. Z., Abasov S. I. Cycloalkylation of para-cresol with 1-methylcycloalkenes in the presence of phosphorous-containing zeolite. *Processes of petrochemistry and oil-refining*. 2017, 18(1), pp. 80–87.
- [16] Heydarli G.Z., Rasulov Ch.K., Aliyeva N. M. Synthesis of 2-Hydroxy-(3-Methylcyclohexyl) Aceto- and Benzophenones in the Presence of a Nano-Catalytic System. *World of Petroleum Products*. 2023, 2, pp. 22–26.
- [17] Rasulov Ch.K., Heydarli G.Z. Acylation of p-(1-Methylcyclopentyl)phenol with Acetyl Chloride in the Presence of KU-23 Catalyst. *Russian Chemical Journal*. 2025. 69(2), pp. 43–51.

[18] Rasulov Ch.K., Naghieva M. V., Gurbanova U. R., Aliyeva-Pashayeva K. Sh., Abbasova A. F., Hajiyeva G. F., Salmanova Ch. K. Interaction of phenol with methyl esters of cyclohexenecarboxylic acid in the presence of a modified zeolite-containing catalyst. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2025, 26(3), P. 657–666.

[19] Ronchin L., Vavasori A., Toniolo L. Acid-catalysed alkylation of phenols with cyclohexene: Comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis, influence of cyclohexyl phenyl ether equilibrium and of the substituent on reaction rate and selectivity. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2012, 355, pp. 134–141.

[20] Al-Sultani S.H., Al-Shathr A., Al-Zaidi B. Y. Aromatics Alkylated with Olefins Utilizing Zeolites as Heterogeneous Catalysts: *A Review. Reactions*, 2024. 5(4), pp. 900–927.

EDN: DIGUAB

УДК 66.022.389

Study of the Properties of Vulcanized Rubber Based on a Combination of Ethylene Propylene Diene Monomer and Butadiene-Nitrile Rubbers Containing Natural Dispersed Fillers

Evgeniy N. Egorov*, Nikolay I. Kol'tsov

*I. N. Ulyanov Chuvash State University
Cheboksary, Russian Federation*

Received 29.04.2026, received in revised form 02.07.2026, accepted 18.08.2026

Abstract. The article investigates the properties of vulcanized rubber based on a combination of ethylene propylene diene monomer SKEPT-40 and nitrile butadiene SKN 2645 rubbers with equal mass replacement of carbon black P 514 with dispersed fillers (kaolin, diatomites NDP-D-400 and NDP-D-230, natural chalk and microquartz). It is shown that the replacement of carbon black P 514 with the listed fillers leads to changes in the rheometric, physico-mechanical, and performance properties of the vulcanized rubber. In this case, a decrease in the maximum and minimum torques is observed, and an increase in the scorch time of the rubber compound. The rubber compound including kaolin has the longest time before vulcanization begins and the best technological properties. It was found that when carbon black P 514 is replaced with fillers, a decrease in the tensile strength properties of the vulcanized rubber occurs within acceptable limits. Rubber containing kaolin has high resistance to thermal oxidation, stability to the action of hydrocarbons and can be recommended for the manufacture of molded products used in the automotive industry.

Keywords: ethylene propylene diene monomer SKEPT-40 and butadiene-nitrile SKN 2645 rubbers, carbon black P 514, kaolin, diatomites NDP-D-230 and NDP-D-400, natural chalk, microquartz, vulcanized rubber, rheometric, physico-mechanical, and performance properties.

Citation: Egorov E. N., Kol'tsov N. I. Study of the Properties of Vulcanized Rubber Based on a Combination of Ethylene Propylene Diene Monomer and Butadiene-Nitrile Rubbers Containing Natural Dispersed Fillers. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 594–602. EDN: DIGUAB



© Siberian Federal University. All rights reserved

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

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

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

Исследование свойств резины на основе комбинации этиленпропилендиенового и бутадиен-нитрильного каучуков, содержащей природные дисперсные наполнители

Е. Н. Егоров, Н. И. Кольцов

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

Аннотация. В статье исследованы свойства резины на основе комбинации этиленпропилендиенового СКЭПТ-40 и бутадиен-нитрильного СКН 2645 каучуков при равномассовой замене технического углерода П 514 на дисперсные природные наполнители (каолин, диатомиты NDP-D-400 и NDP-D-230, мел природный и микрокварц). Показано, что замена технического углерода П 514 на перечисленные наполнители приводит к изменению реометрических, физико-механических и эксплуатационных показателей резины. При этом наблюдается уменьшение максимального и минимального крутящих моментов, возрастание времени начала вулканизации резиновой смеси. Наиболее продолжительным временем до начала вулканизации и лучшими технологическими свойствами обладает резиновая смесь, включающая каолин. Установлено, что при замене технического углерода П 514 на наполнители происходит снижение условной прочности при растяжении резины. Резина, содержащая каолин, обладает высокой стойкостью к термоокислению, стабильностью к действию углеводородов и может быть рекомендована для изготовления формовых изделий, применяемых в автомобильной промышленности.

Ключевые слова: этиленпропилендиеновый СКЭПТ-40 и бутадиен-нитрильный СКН 2645 каучуки, технический углерод П 514, каолин, диатомиты NDP-D-230 и NDP-D-400, мел природный, микрокварц, резина, реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства.

Цитирование: Егоров Е. Н., Кольцов Н. И. Исследование свойств резины на основе комбинации этиленпропилендиенового и бутадиен-нитрильного каучуков, содержащей природные дисперсные наполнители. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 594–602. EDN: DIGUAB

Введение

К резинотехническим изделиям, используемым в различных отраслях, в том числе в автомобильной промышленности, постоянно повышаются требования по эксплуатационным свойствам. Одним из подходов, позволяющих добиться этого, является применение в составе резин комбинации различных каучуков и наполнителей. Среди каучуков вызывают практический интерес этиленпропилендиеновые каучуки (СКЭПТ), резины на основе которых характеризуются высокой устойчивостью к озону и электроизоляционными свойствами [1–4], обладают устойчивостью к тепловому старению [5–8]. Однако такие резины не стойки к воздействию ароматических и алифатических углеводородов, масел, бензина и керосина [9–11]. Введение бутадиен-нитрильных каучуков в резины на основе СКЭПТ может устранить эти недостатки,

поскольку бутадиен-нитрильные каучуки обладают высокой стойкостью к углеводородным маслам и органическим растворителям [12–14]. Для улучшения эксплуатационных свойств резин в них также вводят дисперсные наполнители, которые позволяют регулировать технологические свойства резиновых смесей, физико-механические свойства вулканизатов [15–18] и повысить химическую стойкость резин к действию агрессивных сред [19–21]. К таким наполнителям относятся каолин [22, 23], диатомиты [24, 25], мел [26, 27], которые могут удешевить стоимость резин. В связи с этим в данной статье исследовано влияние дисперсных наполнителей (каолина, диатомитов марок NDP-D-400 и NDP-D-230, мела природного и микрокварца) на реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства резины на основе комбинации СКЭПТ и бутадиен-нитрильного каучуков, используемой для изготовления уплотнительных прокладок для автомобильной промышленности.

Экспериментальная часть

Базовая резиновая смесь включала следующие каучуки и ингредиенты (мас.ч.): этиленпропилендиеновый СКЭПТ-40 (25,0) и бутадиен-нитрильный СКН 2645 (75,0) каучуки; вулканизирующий агент – серу (2,0); ускоритель вулканизации – N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (1,8); активаторы вулканизации – белила цинковые (5,0), стеариновая кислота (1,5); мягчители – канифоль (1,0), масло нафтенное НКМ-40 (10,0); противостарители – N-фенил-N'-изопропил-*пара*-фенилендиамин (2,0), воск ЗВ-П (1,0); технологическую добавку – Struktol WB 222 (2,0); наполнитель – технический углерод марки N 220 (40,0) и технический углерод П 514 (20,0).

В качестве варьируемых дисперсных наполнителей использовались технический углерод П 514, каолин, диатомит NDP-D-400, диатомит NDP-230, мел природный и микрокварц. В табл. 1 и 2 приведены основные физические параметры и химический состав этих наполнителей.

Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре поверхности валков 60–70 °С в течение 25 мин. Реометрические свойства резиновой смеси исследовались на реометре MDR 3000 Basic при 150 °С в течение 30 мин в соответствии с ASTM D 5289. Для определения физико-механических показателей резиновую смесь вулканизовали

Таблица 1. Основные физические параметры дисперсных наполнителей

Table 1. Main physical parameters of dispersed fillers

Наполнители	Показатели		
	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Плотность, г/см ³
Технический углерод П 514	0,039–0,055	50–57	0,340*
Каолин	2–15	10–24	2,50–2,63
Диатомит NDP-D-230	5–10	3,0–3,3	2,06
Диатомит NDP-D-400	25–30	0,9–1,1	2,14
Мел природный МТД-2	11–20	1,8–2,5	2,50–2,73
Микрокварц	5–7	16,8	2,55

* – насыпная плотность.

Таблица 2. Химический состав природных дисперсных наполнителей

Table 2. Chemical composition of natural dispersed fillers

Дисперсные наполнители	Массовое содержание, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	CaCO ₃
Каолин	46,5	37,1	1,2	1,0	0,8	0,2	–
Диатомит NDP-D-230	86,0	5,6	2,5	–	0,6	–	–
Диатомит NDP-D-400	86,0	5,5	2,5	–	0,5	–	–
Мел природный МТД-2	–	0,6	0,2	–	–	–	96,8
Микрокварц	99,1	–	–	–	–	–	–

в вулканизационном прессе типа P-V-100–3RT-2-PCD при температуре 150 °С в течение 15 мин. Упруго-прочностные свойства определяли в соответствии с ГОСТ 270–75; твердость по Шору А – по ГОСТ 263–75; сопротивление раздиру – в соответствии с ГОСТ 262–93; эластичность по отскоку – по ГОСТ 27110–86; изменение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости после термоокислительного старения на воздухе – по ГОСТ 9.024–74; изменение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости после воздействия стандартной нефтяной жидкости СЖР-1 – по ГОСТ 9.030–74 (метод В); изменение массы после экспозиции в жидких агрессивных средах (масла индустриального И-20А, стандартной нефтяной жидкости СЖР-1) – по ГОСТ 9.030–74 (метод А).

Результаты и обсуждение

Базовый вариант резиновой смеси (1) изготавливался с использованием технического углерода П 514. Далее проведена равномассовая замена технического углерода П 514 в резиновых смесях на каолин (2), диатомиты марок NDP-D-230 (3) и NDP-D-400 (4), мел природный (5) и микрокварц (6), содержание которых составляло 20,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуков (табл. 3). В табл. 3 приведены реометрические свойства для различных вариантов резиновой смеси.

Из данных табл. 3 следует, что равномассовая замена технического углерода П 514 на вышеперечисленные дисперсные наполнители приводит к уменьшению максимального (M_H) и минимального (M_L) крутящих моментов, а также их разности (ΔM). При этом наблюдается возрастание времени начала (t_s) вулканизации резиновой смеси и уменьшение оптимального (t_{90}) времени вулканизации (за исключением смеси 4). Наиболее продолжительным временем до начала вулканизации, а следовательно, лучшими технологическими свойствами (перерабатываемостью методами шприцевания или каландрования – технологическими операциями изготовления заготовок резиновой смеси для вулканизации с последующим получением готовых формовых изделий) характеризуется резиновая смесь (2), содержащая каолин. Это связано с присутствием в каолине оксидов металлов (CaO, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃,) (см. табл. 2), которые совместно с стеариновой кислотой, серой и N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом образуют сульфидирующие комплексы [15, 28]. Эти комплексы значительно уступают по активности сульфидирующему комплексу на основе ZnO, что приводит к увеличению времени начала вулканизации резиновой смеси, содержащей каолин.

Таблица 3. Варианты резиновой смеси и ее реометрические свойства

Table 3. Variants of the rubber compound and their rheometric properties

Наполнители, показатели	Варианты резиновой смеси					
	1	2	3	4	5	6
Технический углерод П 514, мас. ч	20,0	–	–	–	–	–
Каолин, мас.ч.	–	20,0	–	–	–	–
Диатомит NDP-D-230, мас.ч.	–	–	20,0	–	–	–
Диатомит NDP-D-400, мас.ч.	–	–	–	20,0	–	–
Мел природный МТД-2, мас.ч.	–	–	–	–	20,0	–
Микрокварц, мас.ч.	–	–	–	–	–	20,0
Реометрические свойства при 150 °С						
M_H , дН·м	21,06	18,65	18,37	18,22	16,73	16,56
M_L , дН·м	2,76	2,19	2,37	2,33	1,98	2,00
ΔM , дН·м	18,30	16,46	16,00	15,89	14,75	14,56
t_s , мин	3,23	4,06	3,33	3,87	3,85	3,69
t_{90} , мин	11,70	9,69	9,15	10,18	12,11	8,60

Примечание. M_H – максимальный крутящий момент; M_L – минимальный крутящий момент; ΔM – разность максимального и минимального крутящих моментов; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации.

Известно [11, 29–31], что величина ΔM прямо пропорциональна степени сшивания вулканизата. В ряду смесей 2–6 вулканизат (2), содержащий каолин, должен обладать наибольшей степенью сшивания, а следовательно, характеризоваться бо́льшими прочностными показателями по сравнению с вулканизатами, включающими диатомиты марок NDP-D-230 (3) и NDP-D-400 (4), мел природный (5) и микрокварц (6).

В табл. 4 приведены физико-механические свойства вулканизатов, полученных при температуре 150 °С в течение 15 мин, хотя оптимальное время вулканизации резиновой смеси, содержащей различные наполнители, было разным и варьировалось от 9 до 12 мин, после достижения которого величина крутящего момента, соответствующая его максимальному значению, в дальнейшем не изменялась (наблюдалось плато вулканизации). Поэтому сравнение физико-механических свойств вулканизатов проводилось при длительности времени вулканизации, превышающей максимальное значение оптимального времени вулканизации для всех вариантов резиновой смеси.

Как видно из табл. 4, при равномассовой замене технического углерода П 514 на вышеперечисленные наполнители происходит уменьшение условной прочности при растяжении, твердости и сопротивления раздиру. При этом происходит увеличение относительного удлинения при разрыве и эластичности по отскоку. Среди вулканизатов (2)–(6) наибольшей условной прочностью при растяжении характеризуется вулканизат второго варианта, содержащий каолин, вследствие его высокой удельной поверхности по сравнению с другими наполнителями.

Далее исследовались изменения физико-механических показателей и твердости вулканизатов после старения на воздухе и выдержки в СЖР-1 при температуре 100 °С в течение 24 ч (см. табл. 4). Из данных табл. 4 следует, что наименьшими изменениями упруго-прочностных

Таблица 4. Физико-механические и эксплуатационные свойства вулканизатов, содержащих различные наполнители

Table 4. Physico-mechanical and performance properties of vulcanizates containing various fillers

Показатели	Варианты резиновой смеси					
	1	2	3	4	5	6
Физико-механические свойства						
f_p , МПа	9,1±0,4	7,9±0,3	7,3±0,3	6,8±0,2	6,5±0,2	6,2±0,2
ε_p , %	180±10	240±10	240±10	240±10	250±10	260±20
H , ед. Шор А	75±1	73±1	72±1	72±1	70±1	71±1
B , кН/м	25±2	24±1	23±1	23±1	23±1	21±1
S , %	21±1	23±1	22±1	23±1	22±1	24±1
Изменение упруго-прочностных показателей и твердости вулканизатов после старения на воздухе при 100 °С в течение 24 ч						
Δf_p , %	-(6,8±0,3)	-(6,5±0,3)	+(7,4±0,3)	+(8,3±0,4)	+(8,1±0,4)	-(3,0±0,1)
$\Delta \varepsilon_p$, %	-(27,8±1,1)	-(12,2±0,5)	-(13,1±0,5)	-(13,5±0,5)	-(14,3±0,6)	-(23,0±0,9)
ΔH , ед. Шор А	+(2±1)	+(2±1)	+(3±1)	-(1±1)	-(1±1)	+(1±1)
Изменение упруго-прочностных показателей и твердости вулканизатов после выдержки в СЖР-1 при 100 °С в течение 24 ч						
Δf_p , %	-(14,6±0,6)	-(13,2±0,6)	-(16,1±0,7)	-(17,4±0,7)	-(17,5±0,8)	-(17,9±0,8)
$\Delta \varepsilon_p$, %	-(20,9±0,9)	-(18,7±0,8)	-(22,4±1,1)	-(24,0±1,1)	-(24,7±1,2)	-(24,1±1,1)
ΔH , ед. Шор А	-(8±1)	-(7±1)	-(8±1)	-(9±1)	-(10±1)	-(9±1)

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

свойств после суточного термоокислительного старения на воздухе и в СЖР-1 обладает вулканизат (2), содержащий каолин.

Результаты исследования изменения массы вулканизатов после их выдержки в масле индустриальном И-20А и стандартной нефтяной жидкости СЖР-1 при температуре 23 °С в течение 24 ч приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Из рис. 1 и 2 следует, что вулканизат, содержащий каолин, характеризуется наименьшим изменением массы после экспозиции в индустриальном масле И-20А и стандартной нефтяной жидкости СЖР-1. Это объясняется наименьшим изменением упруго-прочностных показателей для вулканизата (2) после старения на воздухе и в СЖР-1.

Выводы

Для резины на основе комбинации этиленпропилендиенового СКЭПТ-40 и бутадиен-нитрильного СКН 2645 каучуков исследовано влияние равномассовой замены технического углерода П 514 на дисперсные наполнители (каолин, диатомиты марок NDP-D-230, NDP-D-400, мел природный и микрокварц) на реометрические, физико-механические и эксплуатационные свойства. Показано, что более продолжительным временем начала вулканизации и лучшими технологическими свойствами обладает резиновая смесь, содержащая каолин. Установлено, что замена технического углерода П 514 на вышеуказанные наполнители приводит к снижению

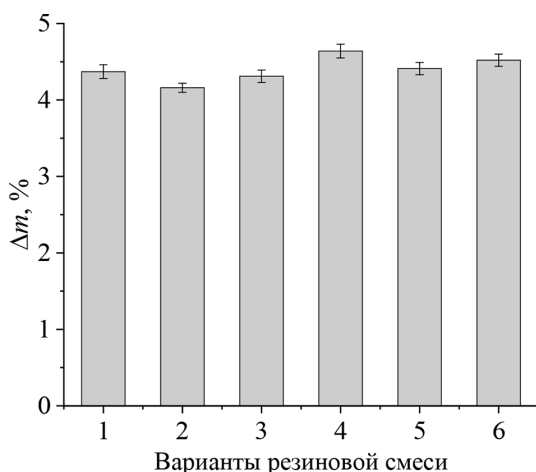


Рис. 1. Изменение массы вулканизатов после экспозиции в индустриальном масле И-20А

Fig. 1. Change in the mass of vulcanizates after exposure to industrial oil I-20A

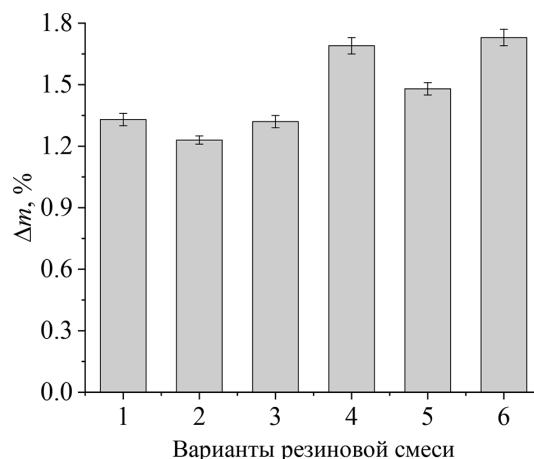


Рис. 2. Изменение массы вулканизатов после выдержки в стандартной нефтяной жидкости СЖР-1

Fig. 2. Change in the mass of vulcanizates after exposure to standard petroleum liquid SZhR-1

условной прочности при растяжении резины. Резина, содержащая каолин, обладает наилучшими эксплуатационными свойствами, высокой стойкостью к термоокислению и стабильностью к действию углеводородов, что позволяет рекомендовать её для изготовления прокладок, уплотнителей и других деталей для автомобильной промышленности.

Конфликт интересов

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

Список литературы / References

- [1] Bizhani H., Katbab A.A., Lopez-Hernandez E., Miranda J.M., Lopez-Manchado M.A., Verdejo R. Preparation and characterization of highly elastic foams with enhanced electromagnetic wave absorption based on ethylene-propylene-diene-monomer rubber filled with barium titanate/multiwall carbon nanotube hybrid. *Polymers* 2020. Vol. 12(10), P. 2278.
- [2] Surya I., Muniyadi M., Ismail H. A review on clay-reinforced ethylene propylene diene terpolymer composites. *Polymer Composites* 2021. Vol. 42, P. 1698–1711.
- [3] Ghoreishi A., Koosha M., Nasirizadeh N. Modification of Bitumen by EPDM Blended with Hybrid Nanoparticles: Physical, Thermal, and Rheological Properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2020. Vol. 33, P. 343–356.
- [4] Hu Q., Chen Q., Song P., Gong X., Chen J., Zhao Y. Performance of thermal-oxidative aging on the structure and properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) vulcanizates. *Polymers* 2023. Vol. 15(10), P. 2329.
- [5] Nair T.M., Kumaran M.G., Unnikrishnan G., Kunchandy S. Ageing studies of ethylene propylene diene monomer rubber/styrene butadiene rubber blends: Effects of heat, ozone, gamma radiation, and water. *Journal of Applied Polymer Science* 2008. Vol. 107(5), P. 2923–2929.

- [6] Tan J.H., Chen C.L., Wu J.Y., He R., Liu, Y.W. The effect of UV radiation ageing on the structure, mechanical and gas permeability performances of ethylene–propylene–diene rubber. *Journal of Polymer Research* 2021. Vol. 28, P. 81.
- [7] Kumar S.P., Prabhakaran G., Vishvanathperumal S. Influence of Modified Nanosilica on the Performance of NR/EPDM Blends: Cure Characteristics, Mechanical Properties and Swelling Resistance. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2024. Vol. 34, P. 3420–3442.
- [8] Zhang X., Li J., Chen Z., Pang C., He S., Lin J. Study on Thermal-Oxidative Aging Properties of Ethylene-Propylene-Diene Monomer Composites Filled with Silica and Carbon Nanotubes. *Polymers* 2022. Vol.14(6), P. 1205.
- [9] Ashok N., Balachandran M., Lawrence F., Sebastian N. EPDM-chlorobutyl rubber blends in γ -radiation and hydrocarbon environment: Mechanical, transport, and ageing behavior. *Journal of Applied Polymer Science* 2017. Vol. 134(33), P. 45195.
- [10] Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Study of the Properties of Vulcanized Rubber Based on Ethylene Propylene Diene Caoutchoucs. *Polymer Science, Series D*2026. Vol. 19(2), P. 288–291.
- [11] Egorov E., Turmanov R., Zhapparbergenov R., Oryngaliyev A., Akylbekov N., Appazov N., Loshachenko A., Glukhoedov N., Nakyp A., Semenova N. Dynamic Mechanical Analysis, Morphology, Physico-Mechanical, and Performance Properties of EPDM/NBR Rubber Blends Containing Chlorosulfonated Polyethylene as a Compatibilizer. *Polymers* 2026. Vol. 18(1), P. 103.
- [12] Spiridonov I.S., Ushmarin N.F., Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Influence technological additives on properties of rubber based on butadiene-nitrile caoutchouc. *ChemChemTech [Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya]* 2017. Vol. 60(10), P. 53–57.
- [13] Kim D. Y., Kim G. H., Nam G. M., Kang D. G., Seo K. H. Oil resistance and low-temperature characteristics of plasticized nitrile butadiene rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science* 2019. Vol. 136, P. 47851.
- [14] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Kol'tsov N.I. Technological additives for oil and petrol resistance rubbers based on butadiene-nitrile caoutchoucs. *ChemChemTech [Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya]* 2021. Vol. 64(6), P. 41–46.
- [15] Beknazarov K., Nakyp A., Cherezova E., Karaseva Y., Khasanov A., Ignaczak W., Tokpayev R., Nauryzbayev M. Influence of Shungite from the Bakyrchik Deposit on the Properties of Rubber Composites Based on a Blend of Non-Polar Diene Rubbers. *Journal of Composites Science* 2025. Vol. 9(12), P. 707.
- [16] Egorov E.N., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Study of the influence of dispersed fillers on properties of rubber for gaskets of rail fastening. *Materials Physics and Mechanics* 2023. Vol. 51(6), P. 119–126.
- [17] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Grigor'ev V.S., Kol'tsov N.I., Voronchikhin V.D. Study of the effect of silica filler Silica 1165 on the properties of rubber for rail fastening gaskets. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2022. Vol. 15(1), P. 110–117.
- [18] Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Influence of glass fibers on the physico-mechanical and performance properties of rubber based on general and special purpose caoutchoucs. *Materials Physics and Mechanics* 2024. Vol. 52(1), P. 126–131.

- [19] Ushmarin N.F., Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Influence of Microspheres on Properties of Aggressive Resistant Rubbers. *ChemChemTech [Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya]* 2021. Vol. 64(2), P. 49–55.
- [20] Ushmarin N.F., Krasnova E.V., Egorov E.N., Kol'tsov, N.I., Stroganov, I.V., Khairullin R.Z. The Effect of Hollow Corundum Microspheres on the Properties of Materials Based on Carbon-Chain Rubbers. *Polymer Science Series D* 2018. Vol. 11(3), P. 320–322.
- [21] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Studying the effect of trans-polynorbornene on the properties of a rubber mixture for rail fastener pads. *Inorganic Materials: Applied Research* 2022. Vol. 13(4), P. 1019–1023.
- [22] Morsi S.M.M., Emira H.S., El-Sawy S.M., Mohsen R.M., Khorshed L.A. Synthesis and characterization of kaolinite/polyaniline nanocomposites and investigating their anticorrosive performance in chlorinated rubber/alkyd coatings. *Polymer Composites* 2019. Vol 40(7), P. 2777–2789.
- [23] Kablov V.F., Novopol'tseva O.M., Keibal N.A., Kochetkov V.G., Kryukova D.A. A study of the effect of kaolin fibers on properties of elastomeric heat-protection materials. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2017. Vol. 90(5), P. 797–800.
- [24] Alam M.N., Kumar V., Jung H.-S., Park S.-S. Fabrication of high-performance natural rubber composites with enhanced filler–rubber interactions by stearic acid-modified diatomaceous earth and carbon nanotubes for mechanical and energy harvesting applications. *Polymers* 2023. Vol. 15(17), P. 3612.
- [25] Dissanayake S. N., De Silva K., Egodage S. M., Blum F. D., Maddumaarachchi M. Enhancement of hydrophobicity in natural rubber vulcanizates using diatomaceous earth. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 2024. Vol. 40(3), P. 340–353.
- [26] Nechipurenko S. V., Bobrova V. V., Kasperovich A. V., Yermaganbetov M. Y., Yefremov S. A., Kaiaidarova A. K., Makhayeva D. N., Yermukhambetova B. B., Mun G. A., Irmukhametova G. S. The Potential of Using Shungite Mineral from Eastern Kazakhstan in Formulations for Rubber Technical Products. *Materials* 2025. Vol. 18(1), P. 114.
- [27] Egorov E.N., Kol'tsov N.I. Effect of Fillers on Physical, Mechanical, Performance, and Dynamic Properties of Rubber for Pads of Rail Fastenings. *Inorganic Materials: Applied Research* 2026. Vol. 17, P. 120–126.
- [28] Beknazarov K., Tokpayev R., Nakyp A., Karaseva Y., Cherezova E., El Fray M., Volfson S., Nauryzbayev M. Influence of Kazakhstan's Shungites on the Physical–Mechanical Properties of Nitrile Butadiene Rubber Composites. *Polymers* 2024. Vol. 16(23), P. 3370.
- [29] Sae-oui P., Sirisinha C., Wantana T., Hatthapanit K. Influence of silica loading on the mechanical properties and resistance to oil and thermal aging of CR/NR blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2007. Vol. 104, P. 3478–3483.
- [30] Egorov E.N., Salomatina E.V., Vassilyev V.R., Bannov A.G., Sandalov S.I. Effect of polynorbornene on physico-mechanical, dynamic, and dielectric properties of vulcanizates based on isoprene, α -methylstyrene-butadiene, and nitrile-butadiene rubbers for rail fasteners pads. *Journal of Composites Science* 2023. Vol. 7(8), P. 334.
- [31] Egorov E.N., Ushmarin N.F., Salomatina E.V., Matyunin A.N. The effect of polyisobutylene on physical-mechanical, operational, dielectric and dynamic properties of rubber for laying rail fasteners. *ChemChemTech [Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya]* 2022. Vol. 65(5), P. 94–102.

EDN: CBWXAE

УДК 661.183.2

Properties of Hydrochars Obtained by Hydrothermal Carbonation of Aspen and Pine Bark

Evgeniya V. Veprikova^a,
Mikhail Yu. Belash^a, Yaroslav I. Ageev^a,
Anatoly M. Zhizhaev^a, Boris N. Kuznetsov^{a, b}
^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology*
SB RAS, FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation
^b*Siberian Federal University*
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 14.08.2026, received in revised form 21.08.2026, accepted 08.09.2026

Abstract. This paper describes the results of a study of the physicochemical properties of hydrochars obtained by hydrothermal carbonization of aspen and pine bark at temperatures of 180 and 230 °C. Chemical analysis revealed that at 230 °C, almost complete destruction of hemicelluloses and cellulose in the bark occurs, and the resulting hydrochars consist primarily of pseudolignin. It was shown, that regardless of the production temperature, aspen bark hydrochars contain less pseudolignin than pine bark hydrochars. A comparison of thermal analysis data revealed greater thermal stability of pine bark hydrochars. SEM study revealed the presence of carbon-containing microspheres on the surface of the hydrochars, the amount of which increases with increasing hydrothermal carbonization temperature from 180 to 230 °C. Pine bark hydrochars are characterized by smaller microspheres compared to aspen bark samples. The methylene blue sorption capacity of aspen and pine bark hydrochars was 69.7–115.2 mg/g, which is lower than the values established for clarifying charcoals. Based on their high Pb²⁺ sorption capacity (81.9–100.6 mg/g), aspen and pine bark hydrochars are promising sorbents for water purification from heavy metals.

Keywords: aspen bark, pine bark, hydrothermal carbonization, hydrochar, properties, structure, sorption, methylene blue, lead.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center KSC SB RAS (project FWES-2026–0010) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Federal Research Center KSC SB RAS.

Citation: Veprikova E. V., Belash M. Yu., Ageev Ya. I., Zhizhaev A. M., Kuznetsov B. N. Properties of Hydrochars Obtained by Hydrothermal Carbonation of Aspen and Pine Bark. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 603–615. EDN: CBWXAE



Свойства гидроуглей, полученных гидротермальной карбонизацией коры осины и сосны

Е. В. Веприкова^а, М. Ю. Белаш^а,
Я. И. Агеев^а, А. М. Жижаев^а, Б. Н. Кузнецов^{а, б}

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Российская Федерация, Красноярск

^б*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. В работе приведены результаты исследования физико-химических свойств гидроуглей, впервые полученных гидротермальной карбонизацией коры осины и коры сосны при температуре 180 и 230 °С. Методом химического анализа выявлено, что при температуре 230 °С происходит практически полная деструкция гемицеллюлоз и целлюлозы древесной коры, и полученные гидроугли состоят преимущественно из псевдолигнина. Показано, что независимо от температуры получения гидроугли из коры осины содержат меньше псевдолигнина по сравнению с гидроуглями из коры сосны. В результате сравнения данных термического анализа выявлена большая термоустойчивость гидроуглей из коры сосны. Методом СЭМ выявлено присутствие на поверхности гидроуглей углеродсодержащих микросфер, количество которых увеличивается при повышении температуры гидротермальной карбонизации от 180 до 230 °С. Для гидроуглей из коры сосны характерен меньший размер микросфер в сравнении с образцами из коры осины. Сорбционная емкость по метиленовому синему гидроуглей из коры осины и сосны составляет от 69,7 до 115,2 мг/г, что ниже показателей, установленных для осветляющих древесных углей. По величине сорбционной емкости в отношении Pb^{2+} (от 81,9 до 100,6 мг/г) гидроугли из коры осины и сосны превосходят некоторые коммерческие углеродные сорбенты и могут использоваться для очистки воды от тяжелых металлов.

Ключевые слова: кора осины, кора сосны, гидротермальная карбонизация, гидроуголь, свойства, строение, сорбция, метиленовый синий, свинец.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН (проект FWES-2026–0010) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Веприкова Е. В., Белаш М. Ю., Агеев Я. И., Жижаев А. М., Кузнецов Б. Н. Свойства гидроуглей, полученных гидротермальной карбонизацией коры осины и сосны. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 603–615. EDN: CBWXAE

Введение

Гидротермальная карбонизация (ГТК) – это перспективный процесс гидротермального преобразования биомассы в твердый продукт с высоким содержанием углерода (гидроуголь). Эта технология, впервые описанная немецким ученым Фридрихом Бергиусом в 1913 году, с учетом накопленного опыта привлекает повышенное внимание как эффективный метод утилизации органических отходов с получением востребованных продуктов. Процесс ГТК протекает при умеренных температурах (180–250 °С) и давлении, превышающем давление насыщенных паров воды (2–5 МПа). Ключевое преимущество ГТК – возможность переработки растительного сырья с высокой влажностью (до 85 %) без предварительной энергозатратной сушки. Среди достоинств процесса ГТК отмечают следующее: 1) высокая углеродная эффективность – углерод исходного сырья в основном сохраняется в конечном продукте, минимизируя выбросы CO₂; 2) экзотермичность протекающих реакций – процесс сопровождается выделением энергии; 3) возможность извлечения дополнительных ценных компонентов – например, соли фосфора и калия, содержащиеся в биомассе, переходят в раствор и могут быть выделены для дальнейшего использования в качестве удобрений [1–3].

При осуществлении процессов ГТК биомассы протекает ряд последовательных химических превращений. Целлюлоза и гемицеллюлоза вначале подвергаются гидролизу с образованием олигомеров и мономеров, в то время как лигнин, как правило, сохраняет свою структуру. На последующих стадиях происходят дегидратация, конденсация и полимеризация промежуточных продуктов, что приводит к формированию структурированного углеродного материала [4, 5]. На скорость и направление реакций при ГТК значительное влияние оказывают температура, время выдержки, исходный состав биомассы и наличие катализаторов. Активными направлениями исследований являются оптимизация параметров этого процесса, разработка кинетических моделей, изучение влияния состава сырья и добавок – катализаторов, а также поиск новых, более эффективных способов применения продуктов ГТК [6–8].

Гидроугли (ГУ) находят применение в качестве твердого топлива, подложек для катализаторов, сорбентов для очистки воды и воздуха, в сельском хозяйстве – для улучшения свойств почвы [1, 4, 9]. Также гидроугли могут применяться в качестве основы разнообразных функциональных материалов [10, 11].

Обзор литературы показал, что гидротермальная карбонизация применяется для переработки различного растительного сырья. Значительный интерес представляет переработка методом ГТК многотоннажных древесных и сельскохозяйственных отходов. Перспективным видом сырья для получения гидроуглей являются отходы древесной коры, образующиеся в больших количествах при промышленной переработке древесины. К наиболее распростра-

ненным породам деревьев на территории России относятся сосна, лиственница и осина. Актуальным направлением исследований является использование процесса гидротермальной карбонизации для переработки новых видов растительного сырья – древесной коры.

Целью настоящей работы стало установление состава, структуры и свойств гидроуглей, впервые полученных гидротермальной карбонизацией коры осины и коры сосны при температурах 180 и 230 °С.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения гидроуглей использовали воздушно-сухие кору осины (влажность 5,2 %) и кору сосны (влажность 6,7 %). Древесную кору измельчали на роторно-ножевой мельнице РМ-120 (Россия) до размеров частиц ≤ 3 мм.

Гидротермальная карбонизация (ГТК) коры осины и коры сосны

Гидротермальную карбонизацию осуществляли в автоклаве Rexo Engineering Inc. (Республика Корея) с объемом реактора 3 л при давлении 10–11 МПа без перемешивания. В автоклав загружали 100 г воздушно-сухой измельченной коры осины или коры сосны, добавляли 1000 мл дистиллированной воды и оставляли на ночь. Перед нагревом реактора его продували газообразным азотом для вытеснения воздуха и затем создавали необходимое избыточное давление в реакторе (4 МПа или 6 МПа). Для проведения процесса гидротермальной обработки автоклав нагревали до рабочей температуры (180 или 230 °С) со скоростью 2 °С·мин⁻¹. Смесь выдерживали при конечной температуре в течение 6 часов, охлаждали до комнатной температуры и затем отфильтровывали под вакуумом. Твердый остаток (гидроуголь) промывали на воронке Бюхнера с двойным обеззоленным фильтром “синяя лента” (ТУ 6–09–1678–95) дистиллированной водой (3 л) и затем сушили в сушильном шкафу с принудительной вентиляцией на противне из нержавеющей стали при (50±5) °С в течение 12 часов до постоянной массы. Образцы гидроуглей из коры осины, полученные при 180 и 230 °С, обозначены как ГУ-КО1 и ГУ-КО2, а гидроугли из коры сосны – ГУ-КС1 и ГУ-КС2.

Методы анализа исходного сырья и полученных гидроуглей

Элементный состав исходной коры и гидроуглей определяли с помощью элементного анализатора «Vario EL Cube» Elementar (Германия). Определение химического состава проводили по стандартным методикам [12].

Регистрация ИК-спектров исходной коры и образцов гидроуглей выполнена методом НПВО с использованием ИК-Фурье спектрометра IRTracer 100 (Shimadzu, Япония). Интерпретацию полученных спектров проводили согласно работе [13].

Термический анализ образцов гидроуглей проведен с использованием прибора Netzsch «STA 449 F1 Jupiter» (Германия) в среде аргона. Скорость нагрева до 900 °С составляла 10 °С·мин⁻¹. Обработку результатов измерений проводили с помощью пакета программ «NETZSCH. Proteus Thermal Analysis 5.0.1».

Морфологию гидроуглей изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Hitachi «SEM TM-4000 PLUS» (Япония) (ускоряющее напряжение 20 кВ, изображения получены в обратно отраженных электронах) со встроенным

энергодисперсионным спектрометром «Bruker». Визуализацию базы данных и извлечение локальных спектров проводили с помощью обеспечения QUANTAX-70.

Измерения удельной поверхности образцов гидроуглей проводили одноточечным методом БЭТ [14] по адсорбции азота при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ при относительном давлении $P/P_0 = 0,2$ с использованием анализатора «СОРБОМЕТР М» (Россия).

Сорбционную активность образцов гидроуглей в отношении метиленового синего (МС) определяли по методике ГОСТа 4453–74 (Уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный).

Для установления сорбционной активности образцов гидроуглей в отношении свинца использовали модельный водный раствор нитрата свинца со значением $\text{pH}=5,64$. До требуемого значения pH доводили с помощью 0,05 н серной кислоты. Исходная концентрация Pb^{2+} составляла 150,0 мг/л. Навеска образца гидроугля составила $0,050\pm 0,001$ г, объем модельного раствора – 50 мл. Процесс сорбции осуществляли при комнатной температуре в стационарных условиях при периодическом перемешивании в течение 24 ч. Концентрацию Pb^{2+} в растворе до и после сорбции определяли методом атомной абсорбции с использованием спектрометра «Analyst 400» PerkinElmer Inc. (США). Результаты определения сорбционной емкости по МС и свинцу представлены в виде $X \pm \Delta X$, где X – среднее двух параллельных определений, ΔX – отклонение от среднего значения.

Результаты и обсуждения

Состав и строение гидроуглей, полученных из коры осины и коры сосны

Повышение температуры процесса ГТК коры осины и сосны от 180 до 230 $^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению выхода гидроугля вследствие деградации органической массы исходного сырья. Независимо от температуры обработки, выходы ГУ из коры сосны выше на 24,5 % (180 $^{\circ}\text{C}$) и 19,8 % (230 $^{\circ}\text{C}$) по сравнению с выходами ГУ из коры осины (табл. 1), что свидетельствует о меньшей конверсии компонентов коры сосны в процессе ГТК.

Элементный состав образцов ГУ зависит от температуры их получения. С повышением температуры ГТК коры осины и сосны от 180 до 230 $^{\circ}\text{C}$ содержание углерода в полученных ГУ возрастает на 6,61 и 6,38 отн. % соответственно. При этом содержание кислорода в ГУ из коры осины и сосны снижается на 6,53 и 6,21 отн. %, а содержание водорода – на 0,05 и 0,28 отн. % соответственно. Отмечено, что с повышением температуры ГТК в составе образцов ГУ из коры осины увеличивается содержание азота по сравнению с исходным сырьем, в отличие от образцов ГУ из коры сосны. Таким образом, по содержанию углерода, кислорода и водорода образцы ГУ, полученные при одинаковых условиях из различных видов коры, отличаются мало – не более чем на 3 отн. %. (табл. 1). Сопоставление данных элементного состава образцов ГУ позволяет сделать определенные выводы о механизме деградации органической массы коры в процессе ГТК.

Повышение температуры процесса ГТК коры от 180 до 230 $^{\circ}\text{C}$ приводит к существенным изменениям химического состава гидроуглей. Независимо от природы исходного сырья, целлюлоза и гемицеллюлозы полностью гидролизуются при температуре 230 $^{\circ}\text{C}$. Образец гидроугля ГУ-КС2, полученный из коры сосны при 230 $^{\circ}\text{C}$, состоит из лигниноподобных структур, так называемого псевдолигнина. Гидроугли из коры осины по содержанию

Таблица 1. Выход и элементный состав образцов гидроуглей, полученных при различной температуре гидротермальной карбонизации коры осины и коры сосны

Table 1. Yield and elemental composition of hydrochar samples obtained at different temperatures during of aspen bark and pine bark hydrothermal carbonization

Образец	Температура ГТК, °С	Выход, мас. %	Элементный состав, отн. %				
			C	O	H	N	S
Кора осины	-	-	48,54	44,80	6,16	0,42	0,08
ГУ-КО1	180	54,1	56,32	37,04	5,96	0,54	0,14
ГУ-КО2	230	47,4	62,93	30,51	5,91	0,61	0,04
Кора сосны	-	-	50,67	42,99	5,81	0,48	0,05
ГУ-КС1	180	78,6	58,20	36,1	5,35	0,34	0,01
ГУ-КС2	230	67,2	64,58	29,89	5,07	0,42	0,04

Примечание. ГУ-КО и ГУ-КС – гидроугли из коры осины и сосны соответственно.

Таблица 2. Химический состав исходных коры осины, коры сосны и образцов гидроуглей, полученных при различной температуре гидротермальной карбонизации

Table 2. Chemical composition of the original aspen bark, pine bark and hydrochar samples obtained at different hydrothermal carbonization temperatures

Образец	Температура ГТК, °С	Содержание, мас. %		
		Целлюлоза	Гемицеллюлозы	Лигнин/ псевдолигнин
Кора осины	-	16,7	19,4	30,6
ГУ-КО1	180	19,9	4,1	57,8
ГУ-КО2	230	отсутствует	отсутствует	73,7
Кора сосны	-	15,1	9,6	54,3
ГУ-КС1	180	16,6	2,4	75,5
ГУ-КС2	230	отсутствует	отсутствует	91,7

Примечание. ГУ-КО и ГУ-КС – гидроугли из коры осины и сосны соответственно.

псевдолигнина уступают гидроуглям из коры сосны, независимо от температуры получения. Гидроуголь ГУ-КО1 содержит больше остаточных гемицеллюлоз и целлюлозы, чем гидроуголь ГУ-КС1 (табл. 2).

Сравнение ИК-спектров образцов исходной коры осины и гидроуглей на ее основе показало, что наибольшее увеличение интенсивности поглощения в области $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ характерно для образца гидроугля, полученного при температуре 230 °С (рис. 1). Поглощение в данной области обусловлено валентными колебаниями гидроксильных групп и N-H-групп азотсодержащих компонентов. Содержание последних в данном образце ГУ больше, по сравнению с исходной корой и ГУ, полученным при меньшей температуре, вследствие большего содержания в нем азота (табл. 1). По интенсивности поглощения в вышеуказанной области ГУ, полученный при 180 °С , сравним с исходной корой осины.

Для образцов гидроуглей из коры осины характерно увеличение интенсивности полос поглощения (п.п.) при 2920 и 2850 см^{-1} (валентные колебания —CH_3 и —CH_2 -групп). С повышением

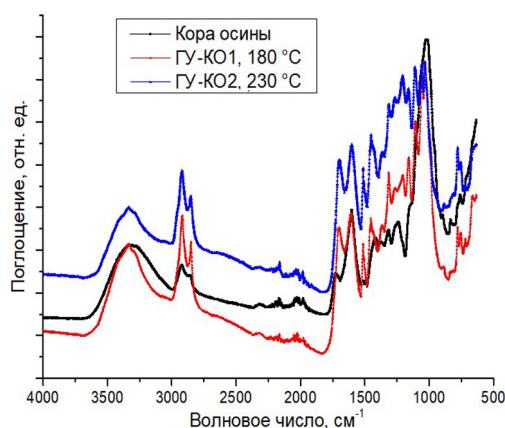


Рис. 1. ИК-спектры образцов коры осины и гидроуглей, полученных при 180 и 230 °C

Fig. 1. IR spectra of aspen bark samples and hydrochars, obtained at 180 °C and 230 °C

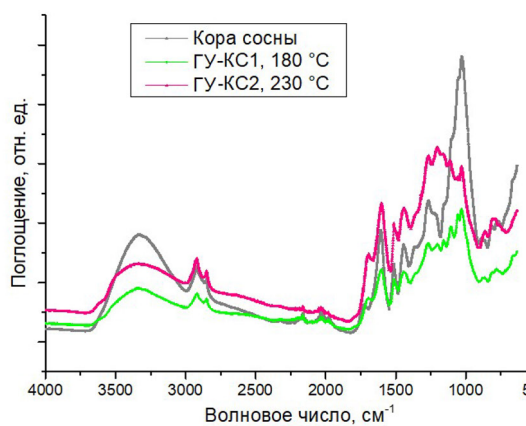


Рис. 2. ИК-спектры образцов коры сосны и гидроуглей, полученных при 180 и 230 °C

Fig. 2. IR spectra of pine bark samples and hydrochars, obtained at 180 °C and 230 °C

температуры ГТК от 180 и 230 °C также увеличивается интенсивность п.п. при 1700 см^{-1} (валентные колебания карбонильных групп в фрагментах альдегидов, кетонов, карбоновых кислот), 1601 см^{-1} (плоскостные колебания сопряженных углерод-углеродных и углерод-кислородных связей в ароматическом скелете и хинонах) и 1513 см^{-1} (колебания ароматического кольца) (рис. 1).

Гидротермальная карбонизация коры осины также приводит к существенному изменению спектральной картины в области поглощения 1200–1020 см^{-1} . В частности, в ИК-спектрах гидроуглей появляются интенсивные п.п. при 1056, 1106 и 1160 см^{-1} , характеризующие валентные колебания связи С-О спиртовых групп разной степени замещения. Поглощение в данной области может быть также обусловлено валентными колебаниями С-О-С в составе простых и сложных эфиров. При повышении температуры получения гидроуглей интенсивность п.п. при 1106 и 1160 см^{-1} увеличивается (рис. 1).

Изменения в ИК-спектрах гидроуглей из коры сосны отличаются от наблюдаемых в случае ГУ из коры осины. Для образца ГУ, полученного при 180 °C, наблюдается снижение интенсивности характеристических полос поглощения в области 3500–1150 см^{-1} . Исключением является поглощение карбонильных групп (1692 см^{-1}), максимум этой полосы смещается в низковолновую область по сравнению с исходной корой. В ИК-спектре данного образца, в отличие от исходной коры, более выражены интенсивные полосы при 1106 и 1055 см^{-1} и наблюдается уменьшение интенсивности полос в области 770–880 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания С-Н ароматических колец). Аналогичные изменения характерны и для ГУ из коры осины, полученного при такой же температуре (рис. 2).

Повышение температуры получения гидроугля из коры сосны от 180 до 230 °C приводит к увеличению интенсивности характеристических полос поглощения во всей области волновых чисел. В ИК-спектре образца ГУ-КС2 интенсивность полос при 1692, 1600 и 1513 см^{-1} выше, чем у образца исходной коры сосны (рис. 2).

Проведенный анализ данных ИК-спектроскопии показывает, что на состав ГУ оказывает влияние как природа исходной коры, так и условия их получения.

Методом термогравиметрии изучены термохимические свойства гидроуглей, полученных из коры осины и коры сосны (рис. 3). На кривых потери массы (ТГ) можно выделить три основные стадии терморазложения образцов гидроуглей. На первой стадии (28–300 °С) происходит удаление влаги и продуктов разложения термически нестабильных компонентов с потерей массы 5,4–5,5 % для гидроуглей из коры сосны и 10–12 % для гидроуглей из коры осины. На кривых ДСК гидроуглей из коры осины отмечены эндоэффекты с максимальной температурой 168,3 °С (ГУ-КО1) и 161,7 °С (ГУ-КО2), которые отсутствуют в случае терморазложения ГУ из коры сосны (рис. 3).

Основная потеря массы гидроуглей происходит в интервале температур 300–700 °С. На кривых ДТГ гидроуглей из коры осины и сосны, полученных при температуре 180 °С, наблюдаются интенсивные пики при 367,8 °С (скорость потери массы 7,21 %/мин) и при 345,1 °С (скорость потери массы 4,33 %/мин) соответственно (рис. 3а, в). Эти пики характеризуют разложение гемицеллюлоз, целлюлозы и наименее термоустойчивых лигниноподобных структур. На ДСК кривой образца из коры осины отмечен эндоэффект с максимумом при 408,3 °С. На кривых ДТГ гидроуглей из коры осины и сосны, полученных при 230 °С, подобные пики выражены слабо (рис. 3б, г) вследствие большей термостабильности лигниноподобных структур при отсутствии остаточных гемицеллюлоз и целлюлозы в составе таких гидроуглей.

В интервале температур 700–899,8 °С протекает разложение наиболее термоустойчивых компонентов гидроуглей. Коксовый остаток увеличивается с повышением температуры получения гидроуглей от 180 до 230 °С и составляет для образцов ГУ-КО1, ГУ-КО2, ГУ-КС1

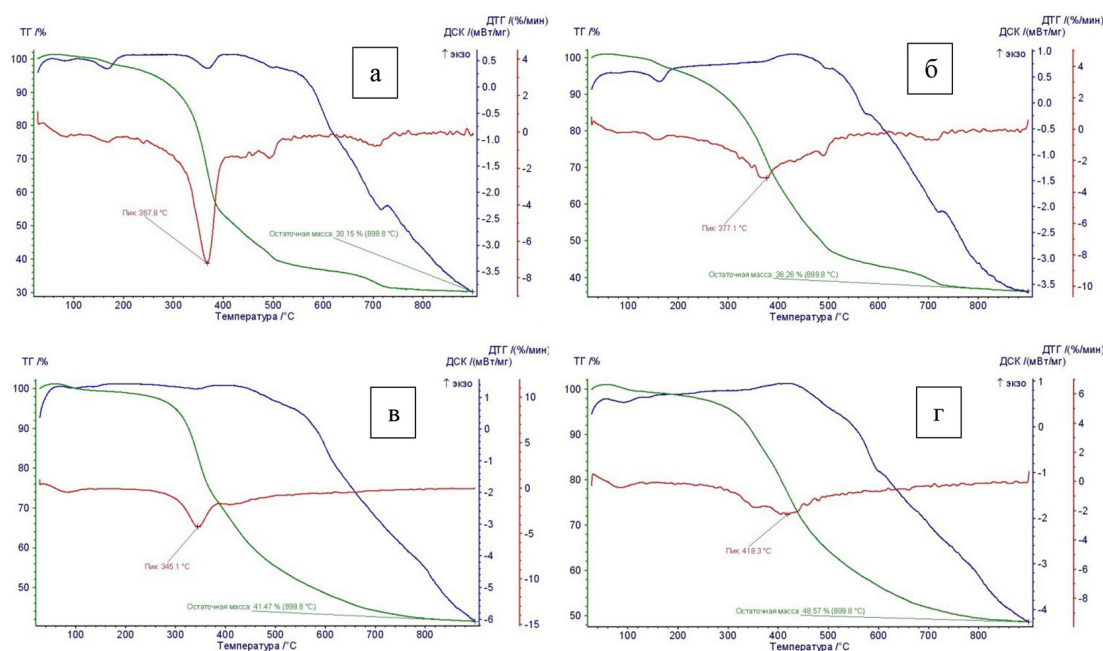


Рис. 3. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК образцов гидроуглей из коры осины (а, б) и коры сосны (в, г): а, в – температура получения гидроуглей 180 °С; б, г – 230 °С

Fig. 3. TG, DTG and DSC curves of hydrochar samples from aspen bark (а, б) and pine bark (в, г): а, в – hydrochar production temperature 180 °С; б, г – 230 °С

и ГУ-КС2 30,2, 36,3, 41,5 и 48,6 % соответственно. Выход коксового остатка в результате термодеструкции гидроуглей из коры сосны существенно выше, чем ГУ из коры осины. Это свидетельствует о большей термостабильности гидроуглей из коры сосны по сравнению с ГУ коры осины.

Морфология поверхности гидроуглей изучена методом сканирующей электронной микроскопии. На поверхности исследованных образцов выявлено присутствие углеродсодержащих сферических образований (рис. 4). На изображении образца гидроугля из коры осины, полученного при 180 °С, видны немногочисленные микросферы диаметром от 4 до 15 мкм. Повышение температуры ГТК коры осины до 230 °С приводит к увеличению на поверхности гидроугля количества микросфер, среди которых преобладают образования диаметром 5–10 мкм (рис. 4а, б).

Для гидроугля, полученного из коры сосны при 180 °С, характерно присутствие на его поверхности мелких микросфер размером 1–2,5 мкм, которые отсутствуют в случае образца ГУ из коры осины. Повышение температуры получения гидроугля из коры сосны до 230 °С приводит не только к увеличению количества микросфер на его поверхности, но и к их укрупнению до 3–4 мкм (рис. 4в, г).

Известно, что углеродсодержащие микросферы на поверхности гидроуглей образуются в результате гидротермальной карбонизации сахаров и полисахаридов. Повышение темпера-

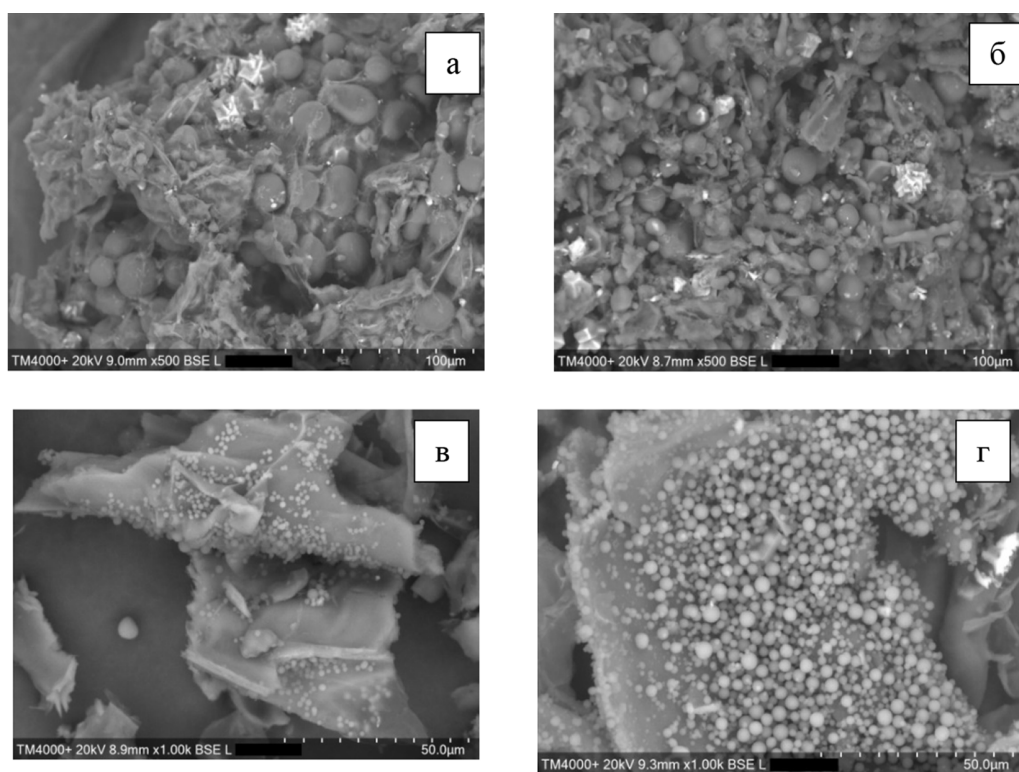


Рис. 4. СЭМ-изображения образцов гидроуглей из коры осины (а, б) и коры сосны (в, г): а, в – температура получения гидроуглей 180 °С; б, г – 230 °С

Fig. 4. SEM images of hydrochar samples from aspen bark (а, б) and pine bark (в, г): а, в – hydrochar production temperature 180 °С; б, г – 230 °С

туры процесса интенсифицирует гидролиз гемицеллюлоз, целлюлозы и последующую конденсацию образовавшихся низкомолекулярных соединений. В результате увеличивается количество микросфер на поверхности гидроуглей [8, 9].

Сорбционные свойства гидроуглей из коры осины и коры сосны

Гидроугли из коры осины и коры сосны представляют собой материалы со слабо развитой пористой структурой – величины удельной поверхности по БЭТ составляют для них 0,8–2,7 м²/г. Однако наличие на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп, способных к катионному обмену, повышает их сорбционную активность в отношении катионных красителей и тяжелых металлов. Известно, что наличие таких функциональных групп определяет сорбционную емкость гидроуглей при извлечении из водных растворов ионов кадмия, меди, свинца [15–17]. В работе [17] установлено участие групп С=О и О-С=О в процессе сорбции Pb²⁺ гидроуглями, полученными гидротермальной карбонизацией шкурок банана. Такие гидроугли характеризуются высокой сорбционной емкостью – 193 и 359 мг/г соответственно.

В данной работе для определения сорбционной активности гидроуглей были выбраны краситель метиленовый синий (МС, применяется для определения свойств осветляющих древесных активированных углей) и ионы Pb²⁺, задаче очистки воды от которого уделяется большое внимание. Данные по сорбционной активности гидроуглей представлены в табл. 3

Таблица 3. Сорбционная активность гидроуглей из коры осины и коры сосны

Table 3. Sorption activity of hydrochars from aspen bark and pine bark

Образец	Температура ГТК, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбция МС, мг/г	Сорбция Pb ²⁺ , мг/г
ГУ-КС1	180 °С	2,7	115,2 ± 3,1	100,6 ± 5,1
ГУ-КС2	230 °С	1,4	103,9 ± 1,9	81,9 ± 3,9
ГУ-КО1	180 °С	0,8	78,4 ± 4,8	87,3 ± 4,2
ГУ-КО2	230 °С	1,4	69,7 ± 3,9	89,2 ± 4,5

Примечание. ГУ-КО и ГУ-КС – гидроугли из коры осины и сосны соответственно.

Гидроугли из коры сосны и осины характеризуются низкой сорбционной активностью по МС, особенно образцы из коры осины, и уступают коммерческим образцам осветляющих древесных углей марок ОУ-А и ОУ-Б, для которых сорбционная емкость по МС должна составлять не менее 225 и 210 мг/г в соответствии с требованиями ГОСТ 4453.

Наибольшую сорбцию МС и Pb²⁺ демонстрирует образец ГУ-КС1 (табл. 3). Данный образец характеризуется большей удельной поверхностью по сравнению с другими образцами гидроуглей.

Следует отметить, что литературные данные по сорбции Pb²⁺ гидроуглями из различного сырья варьируются в широком диапазоне. Например, максимальная сорбционная емкость гидроугля из *Prosopis Africana* shell составляет 45,3 мг/г [16], что существенно меньше емко-

сти гидроуглей из коры сосны и осины. Исследованные в данной работе гидроугли по сорбционной емкости в отношении Pb^{2+} превосходят коммерческий уголь фирмы Chemviron Carbon (20,3 мг/г [18]). Важно отметить, что в процессе извлечения свинца из модельных водных растворов с применением полученных гидроуглей не отмечено изменение цветности растворов. Таким образом, гидроугли из коры осины и коры сосны являются перспективными сорбентами для очистки воды.

Заключение

По результатам исследований определено влияние природы исходной коры и температуры процесса ее гидротермальной карбонизации на состав, строение и сорбционные свойства полученных гидроуглей. Сравнение химического состава гидроуглей показало, что практически полный гидролиз гемицеллюлоз и целлюлозы исходной коры происходит при температуре гидротермальной карбонизации 230 °С. Полученные гидроугли состоят преимущественно из псевдолигнина – 91,7 мас. % (гидроуголь из коры сосны) и 73,7 мас. % (гидроуголь из коры осины). Отмечено, что гидроугли из коры осины по содержанию псевдолигнина уступают гидроуглям из коры сосны, независимо от температуры получения.

Анализ результатов ИК-спектроскопического исследования гидроуглей выявил повышение интенсивности полос поглощения кислородсодержащих функциональных групп и ароматических структур при увеличении температуры гидротермальной карбонизации коры от 180 до 230 °С. По данным термического анализа, гидроугли из коры сосны характеризуются большей термостабильностью по сравнению с гидроуглями из коры осины, независимо от температуры их получения. При анализе морфологии образцов ГУ методом СЭМ установлено наличие на их поверхности углеродсодержащих микросфер, количество и размер которых зависит от природы коры и температуры гидротермальной обработки. С увеличением температуры процесса ГТК от 180 до 230 °С количество микросфер на поверхности гидроуглей увеличивается, причем гидроугли из коры сосны содержат более мелкие микросферы по сравнению с гидроуглями из коры осины.

Сорбционная емкость полученных углей по метиленовому синему составляет 69,7–115,2 мг/г, что ниже показателей осветляющих древесных углей. Высокая сорбционная емкость в отношении Pb^{2+} (81,9–100,6 мг/г) позволяет использовать гидроугли из коры осины и сосны в качестве сорбентов для очистки воды от тяжелых металлов.

Список литературы / References

- [1] Крылова А.Ю., Зайченко В.М. Гидротермальная карбонизация биомассы (обзор). *Химия твердого топлива*. 2018, 2, 36–50 [Krylova A. Yu., Zaichenko V.M. Hydrothermal carbonization of biomass (Review). *Chemistry of Solid Fuels*. 2018, 2, 36–50 (In Russ.)] <https://doi.org/10.7868/S 002311771802007X>.
- [2] Mohammad Heidari, Animesh Dutta, Bishnu Acharga, Shohel Mahmud. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. *Journal of the Energy Institute*. 2019., 92, 1779–1799.
- [3] Куликова М.В., Крылова А.Ю. Новый виток в развитии углехимии. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022, 30, 581–588 [Kulikova M. V., Krylova A. Yu. A new stage in the

development of coal chemistry. *Chemistry for Sustainable Development*. 2022, 30, 581–588 (In Russ.)] <https://doi.org/10.15372/KhUR.2022417>.

[4] Tanveer Ahmed Khan, Anisah Sajidah Saud, Saidarul S. Jamari, Mohd Hasbi Ab Rahim, Ji-Won Park, Hyun-Joong Kim. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*. 2019, 130, 105384. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105387>.

[5] Куликова М. В., Крылова А. Ю., Крысанова К. О., Куликов А. Б., Максимов А. Л. Механизмы низкотемпературных процессов конверсии биомассы (обзор). *Наногетерогенный катализ*. 2023 8(1), 3–17 [Kulikova M. V., Krylova A. Yu., Krysanova K. O., Kulikov A. B., Maksimov A. L. Mechanisms of low-temperature biomass conversion processes (review). *Nanoheterogeneous Catalysis*. 2023, 8(1), 3–17 (In Russ.)] <https://doi.org/10.56304/S241421582301001X>.

[6] Psuline A. L., Joseph K. Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanism and process parameters. *Fuel*. 2020, 279, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118472>.

[7] Pierpaoli V., Tofani G., Jasiukaitytė-Grojdek E., Likozar B., Grilc M., Barbanera M., Romagnoli M. Rethinking hydrothermal carbonization: development of lignin-focused biorefinery for generation of high-value hydrochar and lignin spheres. *Green Chem.*, 2026, 28, 7659–7691. <https://doi.org/10.1039/D6GC00543H>.

[8] Gulec F., Riesco L. M. G., Williams O., Kostas E. T., Samson A., Lester E. Hydrothermal conversion of different lignocellulosic biomass feedstocks – Effect of the process conditions on hydrochar structures. *Fuel*. 2021, 302(1), 121166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121166>.

[9] Zhang Z., Zhu Z., Shen B., Liu L. Insights into biochar and hydrochar production and applications: a review. *Energy*. 2019, 171(5), 581–598. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035>

[10] Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material. *Chem. Rev.* 2015, 115(22), 12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>

[11] Кузнецов Б. Н., Агеев Я. И., Микова Н. М., Иванов И. П., Жижаев А. М., Фетисова О. Ю., Овчинникова Т. Г. Свойства пористых углеродных материалов, полученных термохимической активацией гидроуглей из древесины осины с использованием KOH, Fe(NO₃)₃ и K₃[Fe(CN)₆]. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2025, 18(4), 517–532 [Kuznetsov B. N., Ageev Ya. I., Mikova N. M., Ivanov I. P., Zhizhaev A. M., Fetisova O. Yu., Ovchinnikova T. G. Properties of porous carbon materials obtained by thermochemical activation of hydrochar from aspen wood using KOH, Fe(NO₃)₃ and K₃[Fe(CN)₆]. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2025, 18(4), 517–532. EDN: ISGJGB. (In Russ.)]

[12] Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов*. М.: Экология. 1991. 320 с. [Obolenskaya A. V., Yelnitskaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratory Work on the Chemistry of Wood and Cellulose: a textbook for universities*. Moscow: Ecology, 1991. 320 p. (In Russ.)]

[13] Sokrates G. *Infrared And Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charis*. West Sussex. Wiley Sons. 2001. 347 p.

[14] ISO 9277–2010–09 €. *Determination of the specific surface of solids by gas adsorption – BET method*.

[15] Pusker R., Garcia M.J., Sandeep K., Cao Xiaoyan, Moo Jingdang, Gary Sh.. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental managemrnt*. 2012, 109, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jenwman.2012.04.047>.

[16] Elaigwi S.E., Rocher V., Kyriakou G., Greenway G.M. Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of Prosopis Africana shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014, 20, 3467–3473. <https://doi.org/10.1016/j.jjie.2013.12.036>.

[17] Zhou Nan, Chen Honggang, Xi Junting, Yao Denghui, Zhou Zhi, Tian Yun, Lu Xiangyang. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peel via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*. 2017, 232, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.201701.074>.

[18] Веденяпина М.Д., Курмышева А.Ю., Кулайшин С.А., Кряжев Ю.Г. Адсорбция некоторых тяжелых металлов на активированных углях (обзор). *Химия твердого топлива*. 2021, 2(18), 18–41 [Vedenyapina M.D., Kurmysheva A. Yu., Kulishin S.A., Kryazhev Yu. G. Adsorption of Some Heavy Metals on Activated Charcoals (Review). *Chemistry of Solid Fuels*. 2021. 2(18), 18–41 (In Russ.)] https://doi.org/10.31857/S_0023117721020092.

EDN: BJSQCW

УДК 628.16:546.26:628.161

Physicochemical Study of Coagulation and Selective Crystallization Processes in the Multicomponent Aqueous Salt System K, Ca, Al//SO₄–H₂O for Water Purification

Parviz A. Mukhtorov, Muhammadsalim B. Usmonov,
Umarali Safarali, Kholmahmad I. Kholov*

*S. Aini Tajik State Pedagogical University
Dushanbe, Republic of Tajikistan*

Received 05.05.2026, received in revised form 17.08.2026, accepted 08.09.2026

Abstract. The paper examines the physicochemical regularities of coagulation and selective crystallization processes in the multicomponent aqueous salt system K, Ca, Al//SO₄–H₂O in order to improve water purification efficiency and ensure the rational use of dissolved salt components. The object of the study is the daily regulation reservoir of a water-supply station in Dushanbe, which receives water from the derivation canal of the Varzob River. Aluminum sulfate and potassium alum KAl(SO₄)₂·12H₂O were used as coagulants. The density of solutions, alkalinity, transparency, suspended solids content, and residual aluminum were determined. It was shown that increasing the dose of a 1 % alum solution leads to a gradual decrease in water turbidity: from an initial value of 142 mg/L to a minimum of 22 mg/L. It was established that the optimal coagulant concentration should be selected with regard to transparency, alkalinity, and the amount of suspended particles. The influence of temperature and the ratio of K⁺, Ca²⁺, and Al³⁺ ions on phase transformations in the system was also studied. The possibility of selectively separating gypsum CaSO₄·2H₂O and alum KAl(SO₄)₂·12H₂O based on their solubility differences was substantiated. The proposed approach combines water purification with the recovery of valuable salt products and the recycling of the mother liquor into the technological cycle.

Keywords: water purification, coagulation, aluminum sulfate, alum, aluminum ion, hydrometer, coagulant dose, transparency, suspended solids, drinking water, selective crystallization.

Citation: Mukhtorov P. A., Usmonov M. B., Safarali U., Kholov Kh. I. Physicochemical Study of Coagulation and Selective Crystallization Processes in the Multicomponent Aqueous Salt System K, Ca, Al//SO₄–H₂O for Water Purification. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 616–627. EDN: BJSQCW



Физико-химическое исследование процессов коагуляции и избирательной кристаллизации в многокомпонентной водно-солевой системе K, Ca, Al//SO₄–H₂O для очистки воды

**П. А. Мухторов, М. Б. Усмонов,
У. Сафарали, Х. И. Холов**

*Таджикский государственный педагогический университет
им. С. Айни
Республика Таджикистан, Душанбе*

Аннотация. В работе рассмотрены физико-химические закономерности процессов коагуляции и избирательной кристаллизации в многокомпонентной водно-солевой системе K, Ca, Al//SO₄–H₂O с целью повышения эффективности очистки воды и рационального использования растворенных солевых компонентов. Объектом исследования выбран резервуар суточного регулирования водоснабжающей станции г. Душанбе, куда поступает вода из деривационного канала реки Варзоб. В качестве коагулянтов использованы сульфат алюминия и алюминиевые квасцы KAl(SO₄)₂·12H₂O. Определены плотность растворов, щелочность, прозрачность, содержание взвешенных веществ и остаточного алюминия. Показано, что увеличение дозы 1 %-го раствора квасцов способствует последовательному снижению мутности воды: при исходной мутности 142 мг/л минимальное значение составило 22 мг/л. Установлено, что оптимальная концентрация коагулянта должна выбираться с учетом прозрачности, щелочности и количества взвешенных частиц. Одновременно изучено влияние температуры и соотношения ионов K⁺, Ca²⁺ и Al³⁺ на фазовые превращения в системе. Обоснована возможность селективного выделения гипса CaSO₄·2H₂O и квасцов KAl(SO₄)₂·12H₂O на основе различий их растворимости. Предложенный подход позволяет сочетать очистку воды с получением ценных солевых продуктов и возвратом маточного раствора в технологический цикл.

Ключевые слова: очистка воды, коагуляция, сульфат алюминия, квасцы, ион алюминия, ареометр, доза коагулянта, прозрачность, взвешенные вещества, питьевая вода, избирательная кристаллизация.

Цитирование: Мухторов П. А., Усмонов М. Б., Сафарали У., Холов Х. И. Физико-химическое исследование процессов коагуляции и избирательной кристаллизации в многокомпонентной водно-солевой системе K, Ca, Al//SO₄–H₂O для очистки воды. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3), 616–627. EDN: BJSQCW

Введение

Обеспечение населения доброкачественной питьевой водой, наряду с эффективной обработкой вод, используемых в производственных циклах, представляет собой одну из приоритетных задач современной экологической и химической инженерии [1]. Актуальность данной проблемы обусловлена не только санитарно-гигиеническими требованиями, но и необходимостью рационального использования водных ресурсов, снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду, а также минимизации потерь ценных компонентов в технологических процессах. В современной практике водоподготовки такие процессы, как коагуляция, флокуляция, отстаивание, дегазация (O_2 , CO_2), фильтрация и обеззараживание, рассматриваются как основные стадии единой технологической схемы. В данном случае коагуляция занимает особое место, поскольку именно на этой стадии осуществляется дестабилизация коллоидно-дисперсной системы и укрупнение частиц с образованием агрегатов, способных к последующему осаждению. В научной литературе подчеркивается, что эффективность первичной очистки воды в значительной степени определяется природой взвешенных веществ, уровнем мутности, ионным составом среды, значением pH и корректным выбором типа коагулянта [2].

Данный подход согласуется с результатами исследований А. А. Филимоновой и соавт., которые при апробировании гибридной технологии получения воды питьевого качества отмечают, что очистка природной воды до нормативного уровня является сложной технологической задачей, особенно в периоды ухудшения показателей поверхностного водоисточника. Авторы подчеркивают, что выбор технологии водоочистки должен учитывать исходное качество воды, характер загрязнений и возможность повышения эффективности очистки за счет сочетания нескольких физико-химических методов обработки [14]. Это подтверждает необходимость комплексной оценки мутности, щелочности, содержания взвешенных веществ и дозы коагулянта в настоящем исследовании.

Природные воды, в особенности речные, а также значительная часть промышленных сточных и оборотных вод, представляют собой сложные многокомпонентные физико-химические системы. В их состав входят дисперсные минеральные частицы, растворенные и коллоидные органические вещества, прежде всего гумусовые соединения, включающие гуминовые и фульвокислоты. Указанные компоненты поступают в водную среду в результате протекания естественных геохимических и биогеохимических процессов, таких как выщелачивание компонентов почв и горных пород, а также деструкция органических остатков. В зависимости от физико-химической природы эти вещества могут находиться как в форме истинно растворенных ионов, так и в виде коллоидных образований. Именно присутствие высокодисперсных частиц обуславливает агрегативную и седиментационную устойчивость системы, существенно затрудняя их удаление из водной среды. Коллоидные частицы, как правило, обладают одноименным электрическим зарядом и вследствие действия электростатических сил отталкивания сохраняют устойчивое диспергированное состояние. В связи с этим естественное осаждение не обеспечивает требуемой степени их удаления. Использование коагулянтов на основе солей алюминия, в частности сульфата алюминия и алюминиевых квасцов, обеспечивает образование в результате гидролиза активных положительно заряженных гидролитических форм, способных нейтрализовать поверхностный заряд коллоидных частиц. Наряду с этим в процессе коагуляции формируются аморфные гидроксидные фазы алюминия, обладающие развитой сорбционной

способностью и способствующие захвату дисперсных примесей по механизму объемной флокуляции. Для алюминийсодержащей коагуляции наиболее благоприятной считается среда, близкая к нейтральной или слабокислой; согласно данным ЕРА, максимальная эффективность коагуляции соединениями алюминия достигается при pH около 6,5, а расход сульфата алюминия может изменяться в широких пределах в зависимости от исходного качества воды [3, 13].

Наряду с высокой эффективностью алюминийсодержащих коагулянтов существенное практическое значение имеет контроль остаточной концентрации алюминия в очищенной воде. Технические документы Всемирной организации здравоохранения указывают, что алюминий может поступать в питьевую воду как из природных источников, так и вследствие применения алюминийсодержащих реагентов. В этой связи корректный выбор режима коагуляции, величины pH, продолжительности контакта и дозировки реагента является необходимым условием обеспечения нормативного качества воды. С технологической точки зрения это означает, что увеличение дозы коагулянта должно быть строго согласовано с реальными характеристиками очищаемой воды, включая ее мутность, щелочность и содержание взвешенных веществ [4]. Некорректное регулирование концентрации коагулянта может, с одной стороны, привести к неполному протеканию коагуляции и сохранению в воде части коллоидных частиц, а с другой – вызвать перерасход реагента и повышение содержания остаточного алюминия. Вследствие этого оптимизация дозы коагулянта является одной из центральных задач технологии водоподготовки [5].

Для систем, характеризующихся выраженным солевым составом, особенно при наличии ионов K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} и SO_4^{2-} , процесс очистки не исчерпывается стадией коагуляции. В подобных средах возникает необходимость управления фазовым состоянием системы и селективного выделения целевых солевых компонентов. С физико-химической точки зрения многокомпонентные водно-солевые системы характеризуются сложными равновесиями растворения, насыщения, пересыщения и роста кристаллических фаз. Изменение температуры, соотношения ионов в растворе и степени его насыщения способно обусловить преимущественную кристаллизацию одного из компонентов при сохранении других солей в жидкой фазе. Данное явление составляет научную основу селективной кристаллизации. Для сульфатсодержащих солей кальция и алюминия, включая гипс и квасцы, определяющее значение имеют различия в растворимости в зависимости от температуры и ионного состава раствора. Современные экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о том, что растворимость сульфата кальция и устойчивость его гидратных форм обладают высокой чувствительностью к температуре и составу электролитной среды, что имеет принципиальное значение для прогнозирования осаждения гипса и проектирования процессов разделения соответствующих солей [6, 12].

Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) является одной из наиболее распространенных фаз сульфата кальция и во многих технологических системах образуется либо как целевой кристаллический продукт, либо как побочный осадок. По данным литературных источников, его растворимость и фазовые превращения определяются температурой, степенью пересыщения раствора и присутствием сопутствующих ионов [7]. В чистой воде переход гипса в ангидрит протекает в определенном температурном интервале, однако в многокомпонентных электролитных системах характер этого перехода может существенно изменяться. В связи с этим исследование фазовых равновесий в системах типа K , Ca , Al/SO_4-H_2O позволяет установить области устойчивости

гипса, условия его кристаллизации и возможности его селективного выделения из смеси с другими сульфатами. Для промышленных технологий такие сведения представляют не только фундаментальный, но и непосредственно прикладной интерес, поскольку контролируемое осаждение гипса может служить эффективным инструментом направленного выделения сульфата кальция [8, 9].

Наряду с гипсом важное значение для рассматриваемых систем имеет и кристаллизация квасцов. Соединение $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ характеризуется тем, что условия его образования и кинетика роста кристаллов зависят от температуры, скорости охлаждения, интенсивности перемешивания и степени пересыщения раствора. В профильной литературе показано, что снижение температуры, как правило, способствует возрастанию пересыщения и инициирует процесс кристаллообразования; при этом скорость охлаждения и гидродинамические условия оказывают существенное влияние на размер, морфологию и степень чистоты образующихся кристаллов [10]. С технологической точки зрения использование различий в растворимости гипса и квасцов при различных температурах создает предпосылки для их последовательного разделения в рамках единой технологической схемы. Именно этот подход лежит в основе выбора температурного режима селективного выделения целевых компонентов из многокомпонентного раствора [11].

С учетом изложенного разработка технологической схемы, в которой коагуляция и селективная кристаллизация рассматриваются как взаимосвязанные стадии единого процесса, представляет собой актуальное направление научных исследований. В рамках такого подхода коагуляция обеспечивает снижение мутности, удаление взвешенных и коллоидных примесей, а также корректировку исходного состава раствора, тогда как селективная кристаллизация создает условия для выделения ценных продуктов и последующей переработки маточного раствора. Преимущество подобной схемы заключается в том, что она позволяет не только повысить качество очищаемой воды, но и обеспечить комплексное использование сульфатсодержащих компонентов. В частности, после отделения кристаллов квасцов маточный раствор, содержащий преимущественно сульфат калия, может быть возвращен в исходный технологический цикл. Такая рециркуляция способствует повышению степени использования сырья, сокращению потерь растворенных солей и улучшению технико-экономических показателей процесса [12].

Необходимость физико-химического исследования процесса коагуляции и фазовых равновесий в системе $K, Ca, Al//SO_4-H_2O$ обусловлена, с одной стороны, задачей эффективной очистки воды и снижения содержания дисперсных загрязняющих примесей, а с другой – задачей селективного выделения целевых продуктов. Установление зависимости рассматриваемых процессов от концентрации коагулянта, щелочности, температуры и ионного соотношения имеет принципиальное значение для построения научно обоснованной модели управления технологией. Результаты подобных исследований могут служить основой для совершенствования режимов водоочистки, оптимизации процессов кристаллизации и разработки ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий [9].

Объект исследования

Основным объектом исследования является резервуар суточного регулирования водоснабжающей станции, расположенный на проспекте Рудаки района И. Сомони города Душанбе.

Бассейн суточного регулирования состоит из трех секций:

- Бассейн № 1 – для осаждения крупных механических частиц;
- Бассейн № 2 – для введения коагулянта и проведения процесса коагуляции в специальном лабиринтном устройстве;
- Бассейн № 3 – аккумулирующий резервуар для хранения воды и ее последующей подачи в питьевую водопроводную сеть.

В течение суток в бассейн поступает 432 тыс. м³ воды из деривационного канала реки Варзоб, после отстаивания из которых 300 тыс. м³ направляется на водоочистные сооружения и в систему водоснабжения. Общая вместимость бассейнов составляет 395550 м³. Для удаления осадков, накапливающихся на дне бассейнов, используется специальная техника – земснаряд (илососное / дноуглубительное оборудование).

Методика исследования

Исследование проводилось с целью изучения процессов коагуляции и селективной кристаллизации в многокомпонентной водно-солевой системе К, Са, Al//SO₄–H₂O. С этой целью были приготовлены модельные растворы на основе сульфатов калия, кальция и алюминия, для которых определялись плотность, щелочность, прозрачность и содержание взвешенных веществ.

В процессе коагуляции в качестве коагулянтов использовались сульфат алюминия и алюминиевые квасцы. Плотность раствора коагулянта определялась с помощью ареометра. Согласно данным табл. 1, при увеличении плотности раствора от 1,015 до 1,100 концентрация

Таблица 1. Зависимость дозы коагулянта Al₂(SO₄)₃·18H₂O от основных параметров воды

Table 1. Dependence of the dose of the coagulant Al₂(SO₄)₃·18H₂O on the main water parameters

Параметры	Показатели									
Плотность раствора коагулянта, г/см ³	1,015	1,020	1,030	1,040	1,055	1,065	1,070	1,083	1,090	1,100
Концентрация коагулянта, %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Исходная щелочность исследуемой воды, мг-экв/л	1,6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Щелочность исследуемой воды после обработки, мг-экв/л	1,55	1,50	1,45	1,40	1,35	1,30	1,25	1,20	–	–
Снижение щелочности, мг-экв/л	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	–	–
Доза безводного коагулянта, мг/л	3,0	5,9	9,0	11,8	15,0	17,6	20,6	23,5	–	–
Доза используемого коагулянта, мг/л	7,5	15,0	22,5	29,5	37,0	44,0	51,5	59,0	–	–
Прозрачность, см	4–8	8–15	15–25	25–30	>30	–	–	–	–	–
Концентрация коагулянта по прозрачности, мг/л	65–45	55–35	45–25	40–20	35–15	–	–	–	–	–
Доза коагулянта по содержанию взвешенных веществ, мг/л	25–35	30–45	40–60	45–70	55–80	60–90	65–105	–	–	–
Взвешенные вещества, мг/л	90–100	101–200	201–400	401–600	601–800	801–1000	1001–1400	–	–	–

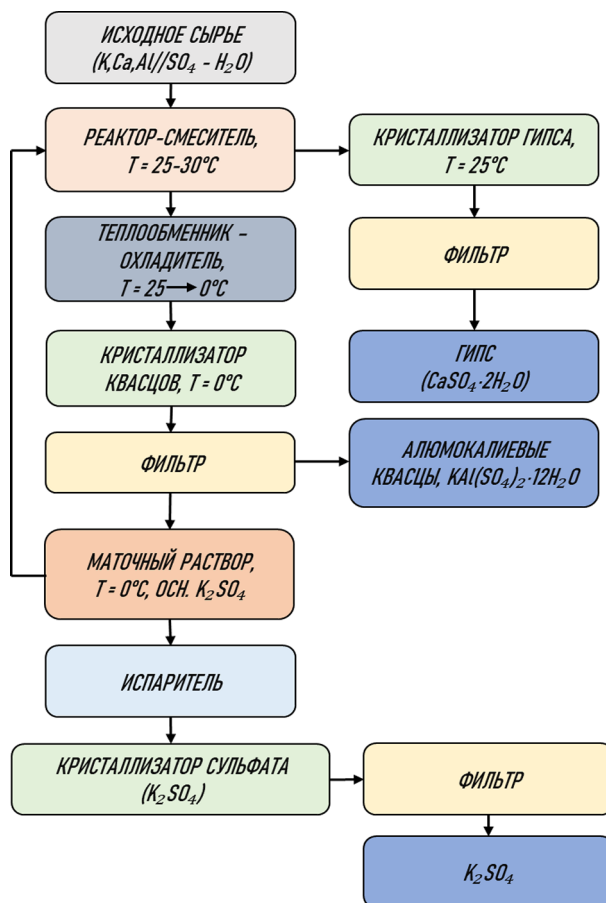


Рис. 1. Технологическая схема разделения многокомпонентной водно-солевой системы K, Ca, Al//SO₄-H₂O
 Fig. 1. Technological scheme for the separation of the multicomponent aqueous salt system K, Ca, Al//SO₄-H₂O

коагулянта возрастает от 1 до 10 %. Для практического применения наиболее приемлемыми являются растворы с концентрацией 3–5 %. Концентрация коагулянта подбиралась с учетом щелочности, прозрачности воды и содержания взвешенных веществ. Из таблицы следует, что при снижении прозрачности воды и увеличении количества взвешенных частиц дозировка коагулянта также возрастает.

Эффективность коагуляции оценивали по степени осветления воды и интенсивности осадения образующихся флоккул. Для изучения процесса селективной кристаллизации эксперименты проводились при температурах 0 и 25 °C. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора, после чего устанавливали последовательность формирования основных фаз – гипса и квасцов. Полученные результаты были использованы для разработки технологической схемы очистки воды и выделения целевых продуктов.

Результаты и их обсуждение

Определение иона алюминия и оксида алюминия. После завершения процесса коагуляции ион алюминия может частично сохраняться в растворе. В связи с этим определение содер-

жания остаточного алюминия имеет важное значение для оценки эффективности коагуляционной очистки. Обнаружение иона алюминия, как правило, осуществляется с использованием щелочных реакций, а также ряда цветных реагентов. Эти методы позволяют не только установить присутствие иона алюминия в воде, но и оценить степень очистки среды и эффективность применения коагулянта [9].

Близкие по физико-химической направленности результаты получены О.И. Помазкиной и соавт. при изучении глубокой доочистки техногенных растворов от ионов никеля(II) модифицированными алюмосиликатами. Авторы показали, что эффективность очистки водных и технологических растворов во многом определяется адсорбционными свойствами твердой фазы и характером взаимодействия ионов металлов с поверхностью сорбента [15]. С учетом этого контроль остаточных ионов алюминия после коагуляции в настоящей работе имеет важное значение, поскольку позволяет оценить не только степень осветления воды, но и полноту связывания и удаления растворенных и коллоидных форм алюминия.

Для определения содержания Al_2O_3 в составе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ навеска соли массой 10 г была помещена в колбу вместимостью 250 мл, после чего к ней прибавляли 70 мл дистиллированной воды. Для полного растворения образца раствор выдерживали при температуре 50–60 °С. После полного растворения соли объем раствора доводили дистиллированной водой до метки 250 мл.

Из полученного раствора отбирали 25 мл, к которым добавляли 3 капли 3 %-го раствора пероксида водорода, после чего объем доводили дистиллированной водой до 100 мл. Полученный раствор доводили до кипения и прибавляли к нему 10 %-й раствор хлорида бария. В результате образовывался белый осадок, свидетельствующий о протекании соответствующей межйонной реакции. Затем к раствору добавляли 3 капли 0,1 %-го раствора фенолфталеина и титровали 0,5 н. раствором гидроксида натрия до появления слабой фиолетово-розовой окраски. Содержание оксида алюминия в исследуемом образце определяли титриметрическим методом.

Для приготовления 1 %-го раствора $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 9,19 г вещества растворяли в 500 мл воды. После этого для изучения коагуляционного действия были подготовлены 6 цилиндров объемом по 1 л каждый. В каждый цилиндр помещали воду из деривационного канала Варзоба. Предварительный анализ показал, что исходная мутность воды составляла 142 мг/л. В цилиндры вносили 1 %-й раствор $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в различных количествах: в первый цилиндр – 3 мл, во второй – 4 мл, в третий – 5 мл, в четвертый – 6 мл, в пятый – 7 мл и в шестой – 8 мл. После введения коагулянта растворы перемешивали в течение 15 секунд. Затем их оставляли в состоянии покоя на 30 минут для полного протекания процессов коагуляции и осаждения. Возникающие изменения наблюдали и анализировали. Внешний вид воды до внесения квасцов и после их добавления представлен на рис. 2.

В ходе анализа было установлено, что введение 1 %-го раствора $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ способствует снижению мутности воды. Экспериментальные результаты показали, что при увеличении объема коагулянта от 3 до 8 мл остаточная мутность воды постепенно уменьшается. Это свидетельствует о том, что квасцы, выступая в качестве коагулянта, способствуют нейтрализации коллоидных частиц и их укрупнению с образованием крупных флоккул, которые в дальнейшем легко осаждаются.

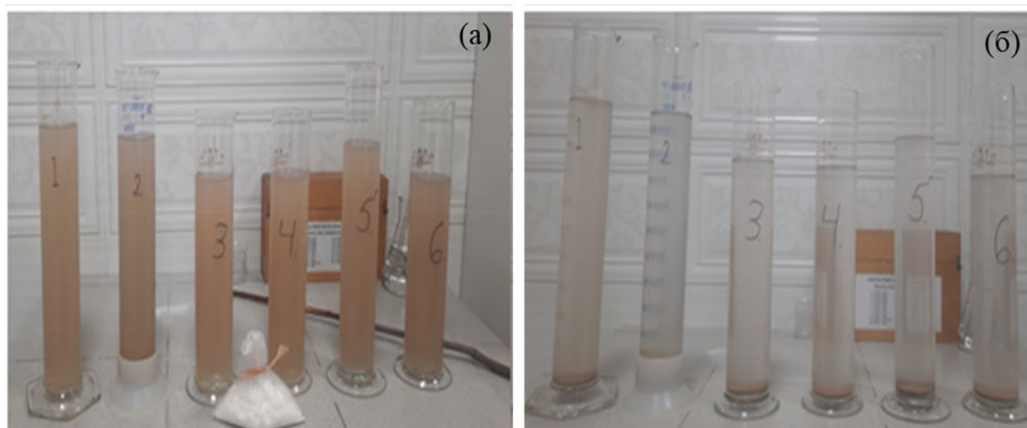


Рис. 2. Влияние добавления полученных квасцов на прозрачность воды: (а) без добавления квасцов; (б) после добавления квасцов

Fig. 2. Effect of the addition of the obtained alum on water transparency: (a) without alum addition; (b) after alum addition

Таблица 2. Зависимость мутности исследуемой воды от концентрации 1%-го раствора $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

Table 2. Dependence of the turbidity of the studied water on the concentration of a 1 % $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ solution

Исходная мутность воды – 142 мг/л						
1%-й раствор $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$						
№ цилиндра	1	2	3	4	5	6
Мутность при 540 λ, мг/л	42	33,6	30,9	27,3	24,2	22

Исходная мутность воды составляла 142 мг/л. После коагуляционной обработки в отдельных цилиндрах были получены следующие значения (табл. 2).

Из данных таблицы следует, что эффективность коагуляции возрастает с увеличением дозы коагулянта. Наибольшая степень очистки наблюдалась в шестом цилиндре, в который было внесено 8 мл раствора коагулянта; при этом мутность снизилась до 22 мг/л. Таким образом, применение квасцов в качестве коагулянта является эффективным для снижения мутности воды и может рассматриваться как действенный реагент в процессах водоочистки.

Повышение концентрации коагулянта в растворе, как правило, сопровождается увеличением способности к дестабилизации коллоидных частиц и мелкодисперсных взвешенных веществ. В этих условиях дисперсные частицы частично или полностью утрачивают стабилизирующий заряд, сближаются между собой и образуют более крупные агрегаты, которые затем легко осаждаются. Наряду с этим снижение щелочности указывает на то, что в системе активно протекают ионообменные процессы и гидролиз солей коагулянта с образованием активных гидроксильных форм алюминия. Именно эти промежуточные и конечные продукты гидролиза играют ключевую роль в процессах нейтрализации, адсорбции и связывания загрязняющих примесей. В связи с этим изменение концентрации коагулянта и щелочности может рассматриваться как совокупность взаимосвязанных показателей эффективности коагуляции, поскольку оба фактора непосредственно влияют на степень осветления воды и скорость осаждения флокул.

В многокомпонентной системе $K, Ca, Al/SO_4-H_2O$ соотношение между катионами K^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} является одним из основных факторов, определяющих направление фазовых превращений. При изменении соотношения этих ионов изменяются как состав образующихся фаз, так и последовательность их кристаллизации. Так, увеличение или уменьшение доли иона кальция может способствовать образованию гипса, тогда как наличие калия и алюминия в определенном соотношении создает благоприятные условия для формирования квасцов или других сульфатсодержащих фаз. Температура также играет в данном процессе решающую роль, поскольку именно от нее зависят растворимость солей, степень насыщения раствора и скорость роста кристаллов. При изменении температуры изменяется и термодинамическая устойчивость фаз, вследствие чего при одной температуре некоторые соединения могут кристаллизоваться, а при другой – оставаться в растворе. Данное свойство имеет большое значение для выбора оптимальных условий выделения целевых продуктов.

Анализ диаграммы фазовых равновесий позволил установить не только области существования отдельных фаз, но и зоны их устойчивости в системе. В частности, было определено, при каком составе и температуре арканит, гипс и сульфат алюминия сохраняют термодинамическую устойчивость, а также какие условия способствуют переходу системы из одной фазовой области в другую. Эти данные имеют важное практическое значение, поскольку на их основе можно прогнозировать последовательность селективной кристаллизации и корректно выбирать исходный состав и температурный режим для выделения определенных фаз. Иными словами, фазовая диаграмма служит научной основой управления процессом, позволяя минимизировать потери ценных веществ и повышать выход целевых продуктов.

При определении концентрации коагулянта недостаточно опираться только на один параметр, поскольку реальное состояние воды характеризуется совокупностью показателей. Прозрачность отражает общую степень мутности воды, тогда как содержание взвешенных веществ показывает количество твердых дисперсных частиц, присутствующих в среде. Если концентрация коагулянта выбрана слишком низкой, часть частиц сохраняется в устойчивом коллоидном состоянии, и очистка воды оказывается неполной. Напротив, необоснованное увеличение дозы реагента может привести к его перерасходу, изменению ионного состава среды и, вероятно, к повышению остаточного содержания алюминия в воде. По этой причине выбор дозы коагулянта должен осуществляться с учетом как прозрачности, так и концентрации взвешенных веществ. Такой подход позволяет обеспечить оптимальный баланс между эффективностью очистки, расходом коагулянта и устойчивостью технологического режима.

Заключение

В результате проведенного исследования были установлены основные закономерности процессов коагуляции и селективной кристаллизации в многокомпонентной водно-солевой системе $K, Ca, Al/SO_4-H_2O$. Показано, что применение сульфата алюминия и алюминиевых квасцов в качестве коагулянтов способствует снижению мутности, уменьшению содержания взвешенных веществ и улучшению качества воды. Установлено, что концентрация коагулянта должна выбираться с учетом щелочности, прозрачности и содержания взвешенных веществ в очищаемой воде.

Одновременно доказано, что соотношение ионов K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , а также температура оказывают существенное влияние на процессы кристаллизации и устойчивость образующихся

фаз. На основе различий в растворимости обоснована возможность селективного выделения гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и квасцов ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Оставшийся маточный раствор, содержащий сульфат калия, может быть возвращен в исходный технологический процесс, что способствует повышению производительности и снижению потерь целевого продукта.

Список литературы / References

- [1] Chiavola A., Di Marcantonio C., D'Agostini M., Leoni S., Lazzazzara M. A combined experimental-modeling approach for turbidity removal optimization in a coagulation–flocculation unit of a drinking water treatment plant. *Journal of Process Control*. 2023, 130, 103068.
- [2] Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G.M. *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons. 2012. 1920 p. DOI: 10.1002/9781118131473.
- [3] World Health Organization. *Background documents for development of WHO Guidelines for drinking-water quality and Guidelines for safe recreational water environments*. Geneva: WHO, 2020. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.who.int/publications/m/item/background-documents-for-development-of-who-guidelines-for-drinking-water-quality-and-guidelines-for-safe-recreational-water-environments> (дата обращения: 17.03.2026).
- [4] European Chemicals Agency (ECHA), European Food Safety Authority (EFSA) et al. Guidance document on the impact of water treatment processes on residues of active substances or their metabolites in water abstracted for the production of drinking water. *EFSA Journal*. 2023, 21(8), e08194.
- [5] World Health Organization. *Aluminium in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva: WHO, 2003. 9 p.
- [6] Azimi G., Papangelakis V.G. Mechanism and kinetics of gypsum–anhydrite transformation in aqueous electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*. 2011, 108(1–2), 122–129.
- [7] Taherdangkoo R., Tian M., Sadighi A., Meng T., Yang H., Butscher C. Experimental data on solubility of the two calcium sulfates gypsum and anhydrite in aqueous solutions. *Data* 2022, 7(10), 140.
- [8] Xu Y., Liao Y., Lin Z., Lin J., Li Q., Lin J., Jin Z. Precipitation of calcium sulfate dihydrate in the presence of fulvic acid and magnesium ion. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 361, 1078–1088.
- [9] Мухторов П.А., Усмонов М.Б., Умаралии С., Холов Х.И. Разработка энергоэффективной технологии разделения многокомпонентной водно-сульфатной системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ на основе температурно-индуцированной кристаллизации. *Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования*. 2025, 4(72), 60–65. DOI: 10.65599/LXGA3581. [Mukhtorov P.A., Usmonov M.B., Umaralii S., Kholov Kh.I. Development of an energy-efficient technology for separating the multicomponent water-sulfate system $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ based on temperature-induced crystallization. *Polytechnical Bulletin. Series: Engineering Research*. 2025, 4(72), 60–65 (In Russ.)].
- [10] Amara N., Ratsimba B., Wilhelm A., Delmas H. Growth rate of potash alum crystals: comparison of silent and ultrasonic conditions. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004, 11(1), 17–21.
- [11] Yang X., Wu Y., Li L., Wang Y., Li M. Crystallization mechanism of ammonium aluminum sulfate during cooling process. *Journal of Crystal Growth*. 2021, 560, 126064.
- [12] Rahmati A., Gholamian M., Rostami S., Amirpour M., Safari H., Mohammadi A.H. An efficient model for estimation of gypsum (calcium sulfate di-hydrate) solubility in aqueous electrolyte

solutions over wide temperature ranges. *Journal of Molecular Liquids*. 2019, 281, 655–670. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.077.

[13] World Health Organization, International Water Association. *Water safety plan manual (WSP manual): Step-by-step risk management for drinking-water suppliers*. Geneva: WHO, 2009. 108 p.

[14] Филимонова А. А., Власова А. Ю., Чичирова Н. Д., Камалиева Р. Ф. Апробирование гибридной технологии с использованием порошкообразного сорбента для получения воды питьевого качества в периоды ухудшения показателей водоисточника. *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2024, 17(2), 148–161. [Filimonova A. A., Vlasova A. Yu., Chichirova N. D., Kamalieva R. F. Testing of a hybrid technology using a powdered sorbent to obtain drinking-quality water during periods of deterioration of water source indicators. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2024, 17(2), 148–161 (In Russ.)]

[15] Помазкина О. И., Филатова Е. Г., Лебедева О. В., Пожидаев Ю. Н. Глубокая доочистка техногенных растворов от ионов никеля(II) модифицированными алюмосиликатами. *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. 2017, 10(3), 327–336. [Pomazkina O. I., Filatova E. G., Lebedeva O. V., Pozhidaev Yu. N. Deep purification of technogenic solutions from nickel(II) ions using modified aluminosilicates. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2017, 10(3), 327–336 (In Russ.)]

EDN: CZCZWQ

УДК 544.77

Colloidal Stability of Low-Concentration Nanoemulsions Based on Technical Rapeseed Oil

Angelika D. Skorobogatova, Dmitrii V. Guzey,
Olesia P. Stebeleva*, Andrey V. Minakov
*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 23.06.2026, received in revised form 17.08.2026, accepted 08.09.2026

Abstract. The colloidal stability of low-concentration nanoemulsions based on technical rapeseed oil has been studied. The concentration of the oil phase and the type of emulsifier were considered as factors affecting the stability of dispersed systems. The concentration of rapeseed oil ranged from 0.1 to 5 vol.%. Span 60, PC-501 and commercial emulsifier Aromashka were used to stabilize the emulsions. Colloidal stability was assessed using the Turbiscan method based on light transmission and backscattering profiles, as well as on changes in the TSI stability index over time. It is shown that an increase in rapeseed oil content leads to an increase in TSI, which indicates an increase in destabilization processes and a decrease in the stability of nanoemulsions. Among the considered emulsifiers, PC-501 showed the most pronounced stabilizing effect, for which the smallest increase in the TSI index was observed over time.

Keywords: nanoemulsions, colloidal stability, concentration, emulsifier, rapeseed oil.

Citation: Skorobogatova A. D., Guzey D. V., Stebeleva O. P., Minakov A. V. Colloidal Stability of Low-Concentration Nanoemulsions Based on Technical Rapeseed Oil. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 628–637. EDN: CZCZWQ



Коллоидная устойчивость низкоконцентрированных наноэмульсий на основе технического рапсового масла

А. Д. Скоробогатова, Д. В. Гузей,
О. П. Стебелева, А. В. Минаков
*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Исследована коллоидная устойчивость низкоконцентрированных наноэмульсий на основе технического рапсового масла. В качестве факторов, влияющих на устойчивость дисперсных систем, рассматривали концентрацию масляной фазы и тип эмульгатора. Концентрация рапсового масла варьировалась от 0,1 до 5 об.%. Для стабилизации эмульсий использовали Span 60, PC-501 и коммерческий эмульгатор Aromashka. Коллоидную устойчивость оценивали методом Turbiscan по профилям пропускания и обратного рассеяния света, а также по изменению индекса устойчивости TSI во времени. Показано, что увеличение содержания рапсового масла приводит к росту TSI, что свидетельствует об усилении процессов дестабилизации и снижении устойчивости наноэмульсий. Среди рассмотренных эмульгаторов наиболее выраженное стабилизирующее действие проявил PC-501, для которого наблюдался наименьший рост индекса TSI во времени.

Ключевые слова: наноэмульсии, коллоидная устойчивость, концентрация, эмульгатор, рапсовое масло.

Цитирование: Скоробогатова А. Д., Гузей Д. В., Стебелева О. П., Минаков А. В. Коллоидная устойчивость низкоконцентрированных наноэмульсий на основе технического рапсового масла. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 628–637. EDN: CZCZWQ

Введение

Низкоконцентрированные эмульсии растительных масел представляют интерес как коллоидно-дисперсные системы, свойства которых определяются составом масляной фазы, ее концентрацией и условиями стабилизации межфазной границы. В ряде работ показано, что физико-химические свойства растительных масел и размер капель существенно влияют на устойчивость эмульсионных систем [1], а использование малых количеств дисперсной органической фазы и эмульгатора позволяет получать технологически перспективные низкоконцентрированные наноэмульсии [2]. Такие системы могут использоваться в процессах, где требуется получение устойчивых водно-масляных дисперсий при минимальном содержании органической фазы и стабилизирующих добавок.

Одним из перспективных направлений применения наноэмульсий являются технологии увеличения нефтеотдачи. Наноэмульсионное заводнение рассматривается как способ совершенствования химических методов воздействия на пласт, поскольку такие системы могут сочетать кинетическую устойчивость, управляемое межфазное поведение и регулируемые ре-

ологические свойства [3]. Повышение эффективности вытеснения нефти при использовании наноэмульсий связывают со снижением межфазного натяжения, изменением смачиваемости поверхности породы, эмульгированием остаточной нефти и улучшением охвата пористой среды вытесняющим агентом. В связи с этим для практического применения наноэмульсий принципиальное значение имеют устойчивость дисперсной системы, выбор масляной фазы и подбор эффективного эмульгатора.

В этом контексте особый интерес представляют наноэмульсии, в которых дисперсной фазой служат растительные масла. В отличие от нефтяных углеводородных фракций, растительные масла относятся к возобновляемому сырью и могут рассматриваться как более экологически приемлемая основа для получения водно-масляных дисперсий. Их применение в составе низкоконцентрированных наноэмульсий позволяет снизить содержание органической фазы и поверхностно-активных веществ при сохранении функциональных свойств эмульсионной системы. Для процессов увеличения нефтеотдачи такой подход представляет интерес как направление разработки более мягких химических методов воздействия, в которых повышение коэффициента извлечения нефти может достигаться за счет регулирования межфазных свойств и устойчивости дисперсной системы [2].

Дестабилизация эмульсионных систем может протекать за счет миграции капель, агрегации, коалесценции, созревания Оствальда и последующего расслоения [4–6]. Интенсивность этих процессов зависит от концентрации масляной фазы и эффективности стабилизации межфазной границы: при увеличении содержания масла возрастает суммарная межфазная поверхность и повышается вероятность взаимодействия капель [7]. Поэтому подбор концентрации масла и типа эмульгатора является важным условием получения устойчивых наноэмульсий.

Для оценки устойчивости эмульсионных систем широко применяются оптические методы, позволяющие регистрировать изменения в объеме образца без его разрушения [8]. Метод Turbiscan основан на анализе профилей пропускания и обратного рассеяния света по высоте образца и позволяет отслеживать процессы расслоения во времени. Применение данного подхода для оценки коллоидной устойчивости технологических жидкостей нефтегазового назначения показано, в частности, на примере модифицированных гелей гидроразрыва пласта [9]. Количественной характеристикой этих изменений является индекс устойчивости TSI, рост которого свидетельствует об усилении процессов дестабилизации.

Цель настоящей работы – установить влияние концентрации технического рапсового масла и типа эмульгатора на коллоидную устойчивость наноэмульсий по данным анализа профилей пропускания, обратного рассеяния и индекса устойчивости TSI.

Материалы и методы

Объекты исследования

В качестве масляной фазы использовали техническое рапсовое масло с плотностью 928 кг/м³, вязкостью 67 мПа·с. Согласно данным предварительной характеристики, рапсовое масло имело температуру помутнения 20 °С, температуру застывания –27 °С, кислотное число 5,88 мг КОН/г и температуру вспышки в закрытом тигле 199 °С. Такие значения характеризуют исследуемое масло как высококипящий малолетучий продукт, пригодный для получения водно-масляных дисперсных систем. В качестве эмульгаторов (ЭМ) использовали

Span 60, PC-501 и эмульгатор с торговым наименованием «Aromashka». Span 60 относится к неионным эмульгаторам на основе эфиров сорбитана, PC-501 и «Аромашка» рассматривались как альтернативные стабилизирующие добавки для наноэмульсий. Во всех случаях концентрация эмульгатора составляла 0,1 об.%, кроме Span 60, концентрация которого составляла 0,1 масс.%.

Получение наноэмульсий

Наноэмульсии получали в две стадии: предварительное диспергирование на роторно-статорном диспергаторе и последующая ультразвуковая обработка. В качестве дисперсионной среды использовали воду, в качестве дисперсной фазы – техническое рапсовое масло. Концентрация масляной фазы варьировалась от 0,1 до 5 об.%. При получении эмульсий без эмульгатора в дистиллированную воду опускали диспергирующий элемент и при перемешивании капельно вводили рассчитанное количество рапсового масла. После введения масла систему диспергировали в течение 10 мин, затем подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 мин. Для эмульсий со Span 60 эмульгатор предварительно растворяли в рапсовом масле при нагревании до 50 °С. Водную фазу также термостатировали до 50 °С, чтобы предотвратить быстрое охлаждение масляной фазы при введении. Полученную масляную фазу, содержащую Span 60, капельно добавляли в воду при перемешивании на диспергаторе. Далее эмульсию обрабатывали по общей схеме 10 мин на диспергаторе и 10 мин ультразвуковой обработки. При использовании эмульгаторов PC-501 и «Aromashka» их предварительно вводили в водную фазу. Затем водную фазу с эмульгатором помещали на диспергатор и при перемешивании капельно добавляли рапсовое масло. После этого образцы также диспергировали в течение 10 мин и подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 мин (рис. 1).

Размер капель дисперсной фазы оценивали с помощью акустического и электроакустического анализатора DT1202 (Dispersion Technologies, США). Измерения проводили для свежеприготовленных наноэмульсий после завершения ультразвуковой обработки.

Оценка коллоидной устойчивости

Коллоидную устойчивость наноэмульсий оценивали с использованием анализатора Turbiscan LAB (Formulation, Франция). Принцип работы прибора основан на методе многократного рассеяния света. В ходе измерения регистрировали профили пропускания и обратного рассеяния света в ближней ИК-области при длине волны 880 нм. Два синхронных оптических сенсора измеряли интенсивность излучения, прошедшего через образец, под углом 180° к падающему пучку, и излучения, рассеянного образцом в обратном направлении, под углом 45° к падающему пучку. Сканирование проводилось по высоте измерительной виалы, прибор регистрировал значения пропускания и обратного рассеяния [9]. Для количественной оценки устойчивости использовали индекс Turbiscan Stability Index (TSI), основанный на расчете накопленной суммы отклонений каждого последующего скана от предыдущего:

$$TSI = \sum_i \frac{\sum_h |scan_i(h) - scan_{(i-1)}(h)|}{H},$$

где $scan_i(h)$ и $scan_{(i-1)}(h)$ – значения сигнала пропускания или обратного рассеяния на высоте h для текущего и предыдущего сканов соответственно; H – высота столба жидкости в измерительной виае. Чем ниже значение TSI, тем выше коллоидная устойчивость наноэмульсии.



Рис. 1. Образцы наноэмульсий с рапсовым маслом (слева направо концентрации от 0,1 до 5 об.%)

Fig. 1. Samples of nanoemulsions with rapeseed oil (from left to right concentrations from 0.1 to 5 vol.%)

Результаты и обсуждение

Для подтверждения получения наноэмульсионной системы было проведено измерение распределения капель по размерам для образца с 1 об.% рапсового масла, стабилизированного 0,1 об.% эмульгатора РС-501. По данным акустического анализа распределение капель имело одномодальный характер, а максимум распределения находился в области 0,007–0,008 мкм. Основная часть капель располагалась в диапазоне менее 0,1 мкм, что подтверждает формирование наноразмерной дисперсной фазы. Индекс полидисперсности составил 0,583, что указывает на достаточно широкое распределение капель по размерам.

Влияние концентрации рапсового масла на коллоидную устойчивость наноэмульсий

Для оценки влияния концентрации масляной фазы были исследованы наноэмульсии с содержанием технического рапсового масла от 0,1 до 5 об.%. Метод Turbiscan позволил зарегистрировать изменение профилей пропускания и обратного рассеяния света по высоте образца, что отражает процессы, протекающие в объеме эмульсии во времени.

На рис. 2 представлены профили пропускания и обратного рассеяния для эмульсий с минимальным и максимальным содержанием рапсового масла. Для образца с концентрацией масла 0,1 об.% изменения профилей выражены слабо, что указывает на относительно высокую устойчивость системы. При увеличении концентрации масла до 5 об.% наблюдаются более заметные изменения профилей, особенно в области обратного рассеяния, что свидетельствует о развитии процессов дестабилизации эмульсии.

Количественная оценка устойчивости по индексу TSI также показала зависимость устойчивости наноэмульсий от содержания масляной фазы. С увеличением концентрации рапсового масла индекс TSI возрастает, что указывает на снижение коллоидной устойчивости и ускорение процессов расслоения. Вероятно, это связано с увеличением суммарной межфазной поверхности и повышением вероятности столкновения капель при росте содержания дисперсной фазы.

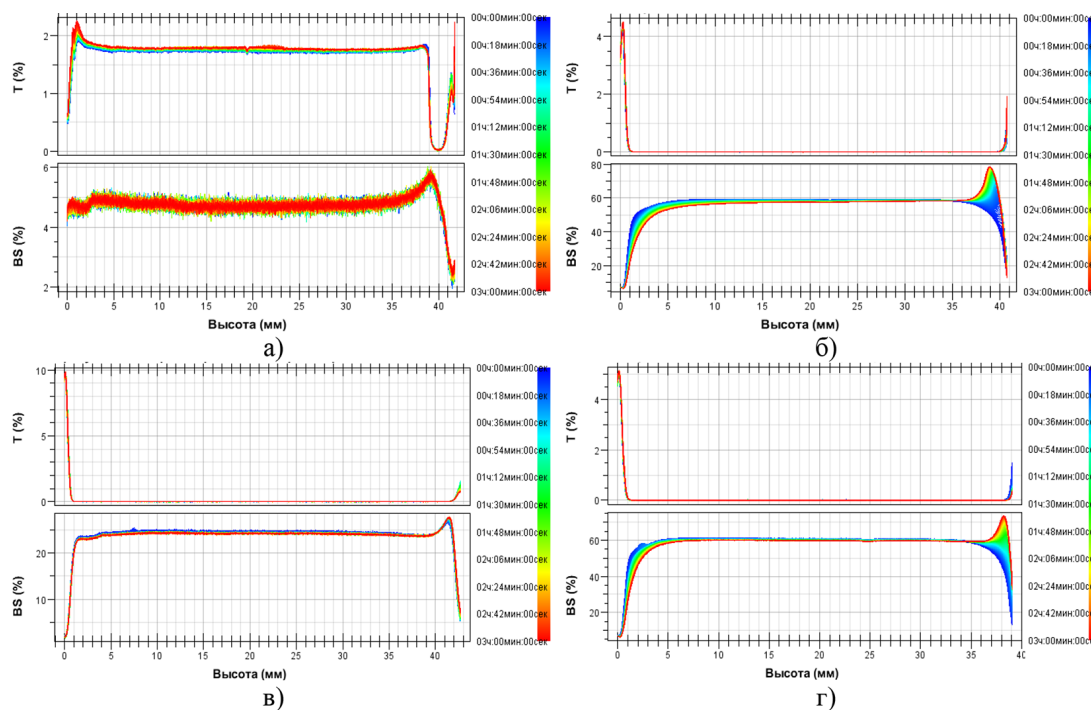


Рис. 2. Профили пропускания и обратного рассеяния эмульсий: а) 0,1 об.% рапса; б) 5 об.% рапса без эмульгатора; в) 0,1 об.% рапса и г) 5 об.% рапса с 0,1 масс.% Span 60

Fig. 2. Transmission and backscattering profiles of emulsions: a) 0.1 vol.% rapeseed; b) 5 vol.% rapeseed without emulsifier; c) 0.1 vol.% rapeseed and d) 5 vol.% rapeseed with 0.1 wt.% Span 60

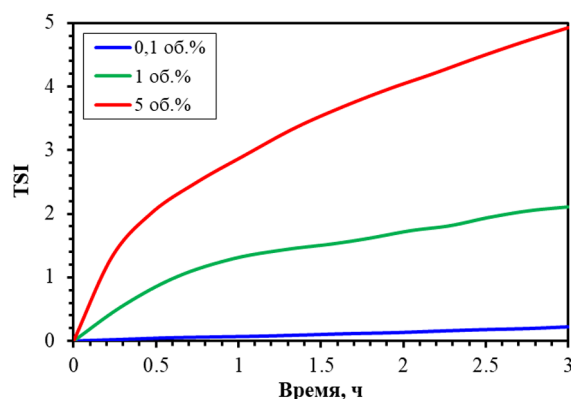


Рис. 3. Влияние концентрации масла на индекс устойчивости TSI

Fig. 3. The effect of oil concentration on the stability index TSI

Влияние эмульгатора на устойчивость наноэмульсий

Для оценки влияния стабилизирующей добавки были исследованы наноэмульсии с содержанием рапсового масла 1 об.% без эмульгатора и с добавлением Span 60, PC-501 и Aromashka (рис. 4–6). Во всех случаях анализ проводили по изменению профилей пропускания и обратного рассеяния, а также по динамике индекса TSI во времени.

Профили Turbiscan для эмульсий с различными эмульгаторами показывают, что основное изменение сигнала происходит в верхней и нижней частях измерительной вials. Это указывает на перераспределение дисперсной фазы по высоте образца и развитие процессов дестабилизации, связанных с миграцией капель и расслоением эмульсии. При этом выраженность изменений профилей зависит от типа использованного эмульгатора. Добавление Span 60 (рис. 4) снижает интенсивность дестабилизации по сравнению с эмульсией без ПАВ. Это

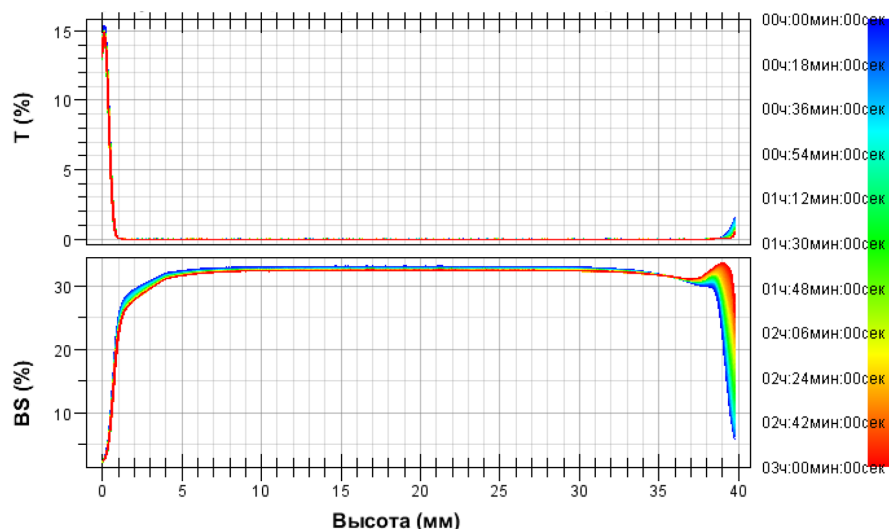


Рис. 4. Профили пропускания и обратного рассеяния наноэмульсии с 1 об.% рапсового масла и 0,1 масс.% Span 60

Fig. 4. Transmission and backscattering profiles of nanoemulsion with 1 vol.% rapeseed oil and 0.1 wt.% Span 60

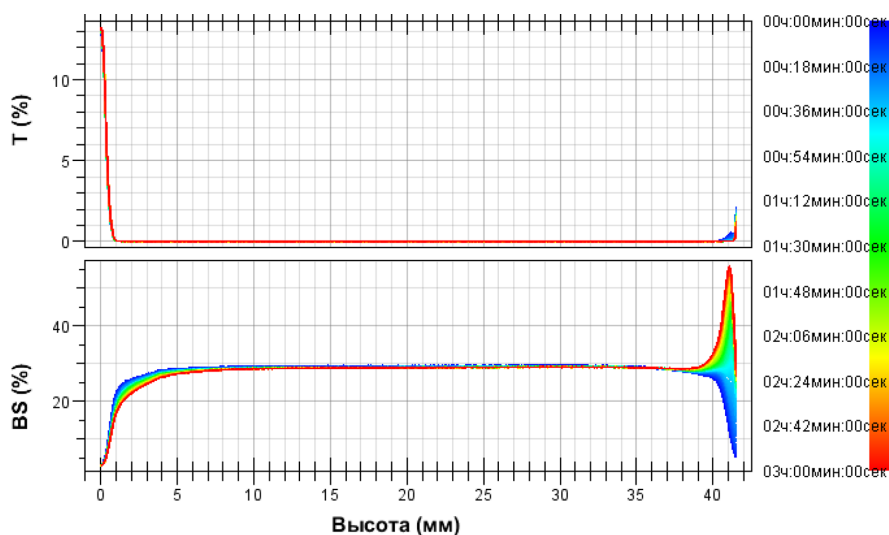


Рис. 5. Профили пропускания и обратного рассеяния наноэмульсии с 1 об.% рапсового масла и 0,1 об.% Aromashka

Fig. 5. Transmission and backscattering profiles of nanoemulsion with 1 vol.% rapeseed oil and 0.1 vol.% Aromashka

проявляется в меньшем росте индекса TSI во времени, что свидетельствует о замедлении процессов расслоения. Однако стабилизирующее действие Span 60 было менее выраженным, чем действие PC-501 (рис. 6).

Наиболее устойчивой среди исследованных систем оказалась наноэмульсия, содержащая PC-501 (рис. 7). Для нее наблюдался минимальный рост индекса TSI в течение всего времени измерения. Это показывает, что PC-501 наиболее эффективно стабилизирует межфазную границу масло–вода и замедляет процессы миграции, агрегации и коалесценции капель. Иной характер изменения TSI наблюдался для эмульсии с Aromashka. В этом случае индекс TSI

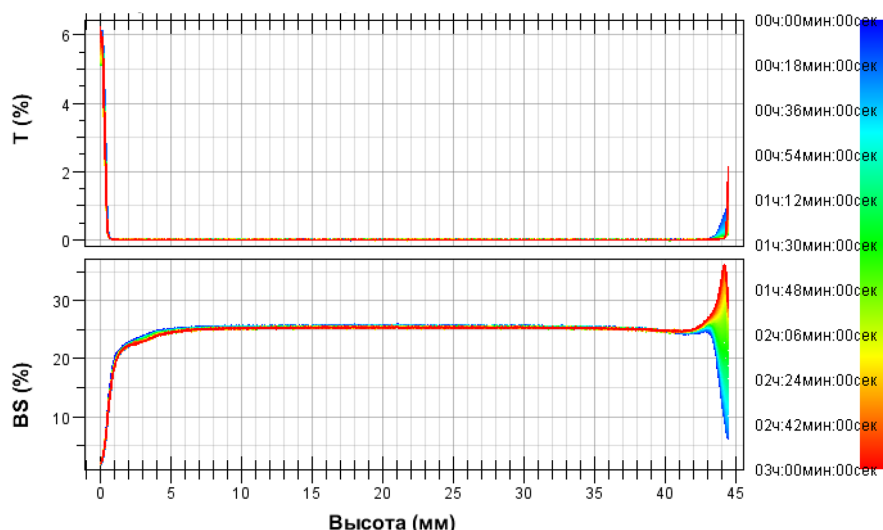


Рис. 6. Профили пропускания и обратного рассеяния наноэмульсии с 1 об.% рапсового масла и 0,1 об.% PC-501

Fig. 6. Transmission and backscattering profiles of nanoemulsion with 1 vol.% rapeseed oil and 0.1 vol.% PC-501

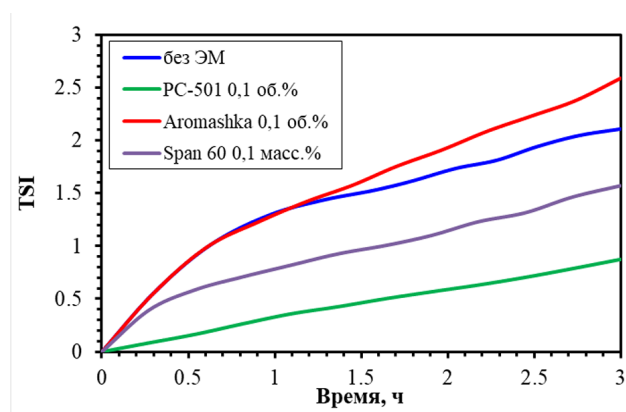


Рис. 7. Динамика изменения индекса TSI наноэмульсий с 1 об.% рапсового масла в зависимости от типа эмульгатора

Fig. 7. Dynamics of changes in the TSI index of nanoemulsions from 1 vol.% rapeseed oil depending on the type of emulsifier

возрастал быстрее, чем для эмульсий с PC-501 и Span 60, а к концу эксперимента превышал значения, полученные для системы без эмульгатора. Следовательно, в выбранной концентрации добавление эмульгатора Aromashka не обеспечивало эффективной стабилизации наноэмульсии рапсового масла (рис. 5). Таким образом, сравнительный анализ показал, что тип эмульгатора существенно влияет на коллоидную устойчивость наноэмульсий (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость индекса TSI наноэмульсий с 1 об.% рапсового масла от типа эмульгатора

Table 1. Dependence of the TSI index of nanoemulsions with 1 vol.% rapeseed oil on the type of emulsifier

Эмульгатор	Значение TSI
Без ЭМ	2,11
Span 60	1,57
PC-501	0,87
Aromashka	2,59

Полученные результаты можно объяснить особенностями стабилизации межфазной границы в водно-масляных наноэмульсиях. При увеличении содержания рапсового масла возрастает суммарная площадь поверхности капель дисперсной фазы и повышается вероятность их столкновения. Если адсорбционный слой эмульгатора недостаточно эффективно препятствует сближению капель, это способствует развитию агрегации и коалесценции. Укрупнение капель, в свою очередь, усиливает их миграцию по высоте образца и приводит к более выраженному расслоению эмульсии, что проявляется в росте индекса TSI. Поэтому снижение TSI при использовании PC-501 можно связать с более эффективной стабилизацией межфазной границы по сравнению с другими рассмотренными эмульгаторами, тогда как Aromashka в выбранной концентрации не обеспечивала достаточного замедления процессов дестабилизации.

Заключение

Методом Turbiscan установлено, что коллоидная устойчивость наноэмульсий на основе технического рапсового масла зависит от содержания масляной фазы и типа используемого эмульгатора. Увеличение концентрации рапсового масла от 0,1 до 5 об.% приводит к росту индекса TSI, что свидетельствует об усилении процессов дестабилизации и снижении устойчивости эмульсий.

Введение эмульгатора позволяет замедлить дестабилизацию наноэмульсий, однако эффективность стабилизации зависит от типа добавки. Среди рассмотренных эмульгаторов наиболее выраженное стабилизирующее действие проявил PC-501, для этой системы наблюдался наименьший рост индекса TSI во времени.

Список литературы / References

- [1] Kampa J., Frazier R., Rodriguez-Garcia J. Physical and Chemical Characterisation of Conventional and Nano/Emulsions: Influence of Vegetable Oils from Different Origins. *Foods* 2022, 11(5), 681.
- [2] Minakov A.V., Zhigarev V.A., Skorobogatova A.D., Guzei D.V., Stebeleva O.P., Pryazhnikov A.I. et al. Applying low-concentration nanoemulsions with technical vegetable flaxseed oil as a dispersed phase to enhance oil recovery. *Journal of Molecular Liquids* 2026, 451, 129493.
- [3] Minakov A.V., Stebeleva O.P. Nanoemulsions: composition, properties, production methods, and prospects for oil recovery. *Russian Chemical Reviews* 2025, 94(8). RCR 5176.
- [4] McClements D.J. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. *Soft Matter* 2012, 8, 1719–1729.
- [5] Kumar N., Mandal A. Surfactant Stabilized Oil-in-Water Nanoemulsion: Stability, Interfacial Tension, and Rheology Study for Enhanced Oil Recovery Application. *Energy Fuels* 2018, 32, 6452–6466.
- [6] Aljabri N.M., Shi N., Cavazos A. Nanoemulsion: An emerging technology for oilfield applications between limitations and potentials. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 2022, 208, 109306.
- [7] Stebeleva O.P., Skorobogatova A.D., Guzey D.V., Zhigarev V.A., Minakov A.V. Study of stability of low-concentration nanoemulsions of diesel fuel in water with different non-ionic surfactants and prepared by different methods. *Journal of Molecular Liquids* 2025, 440, 128946.
- [8] Mengua O., Meunier G., Cayré I., Puech K., Snabre P. TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta* 1999, 50 (2), 445–456.
- [9] Минаков А.В., Неверов А.Л., Пряхников М.И., Скоробогатова А.Д. Коллоидная устойчивость гелей гидроразрыва пласта на основе гуара с добавкой наночастиц. *Журнал Сиб. федер. ун-та. Химия*, 2024, 17(3), 438–447 [Minakov A.V., Neverov A.L., Pryazhnikov M.I., Skorobogatova A.D. Colloidal stability of guar-based fracturing gels with the addition of nanoparticles. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2024, 17(3), 438–447].



Analytical Chemistry

Аналитическая химия

EDN: BCMJOD

УДК 543.544.5.068.7:543.51

Determination of Benzodiazepines in Blood by Tandem Mass Spectrometry

Ivan I. Kuzmin^a, Alexander N. Ivanov^{b*},
Nataliya B. Shestopalova^c, Igor I. Miroshnichenko^a

^a*Mental Health Research Centre
Moscow, Russian Federation*

^b*Moscow University “Synergy”
Moscow, Russian Federation*

^c*V.I. Razumovsky Saratov State Medical University
Saratov, Russian Federation*

Received 18.05.2026, received in revised form 01.09.2026, accepted 08.09.2026

Abstract. A method for the quantitative determination of benzodiazepines (diazepam, alprazolam, clonazepam, midazolam, hydazepam, phenazepam) in human blood plasma using high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry (HPLC/MS/MS) has been developed. Detection was performed using a triple quadrupole mass spectrometer in multiple reaction monitoring (MRM) mode with electrospray ionization (ESI). The calibration curves are linear in the concentration range of 1–500 ng/ml, the retention times are between 5.3 and 6.2 minutes, and the total chromatographic analysis time does not exceed 9 minutes. The influence of matrix effects on the accuracy of determination has been shown, and the recovery rates range from 64 % to 86 %. This method allows for the reliable determination of studied benzodiazepines in human blood plasma within the studied analytical range and can be used for the detection and quantification of benzodiazepines in clinical, toxicological, and pharmacokinetic studies.

Keywords: benzodiazepine, anastrozole, therapeutic drug monitoring, high-performance liquid chromatography with mass spectrometry, liquid-liquid extraction.

Citation: Kuzmin I. I., Ivanov A. N., Shestopalova N. B., Miroshnichenko I. I. Determination of Benzodiazepines in Blood by Tandem Mass Spectrometry. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 640–650. EDN: BCMJOD



© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: rofluk@bk.ru

Определение бензодиазепинов в крови методом тандемной масс-спектрометрии

И. И. Кузьмин^а, А. Н. Иванов^б,

Н. Б. Шестопалова^в, И. И. Мирошниченко^а

^аФГБНУ «Научный центр психического здоровья»

Российская Федерация, Москва

^бМосковский университет «Синергия»

Российская Федерация, Москва

^вСаратовский государственный медицинский университет

им. В. И. Разумовского

Российская Федерация, Москва

Аннотация. Разработана методика количественного определения бензодиазепинов (диазепам, алпразолам, клоназепам, мидазолам, гидазепам, феназепам) в плазме крови человека с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ/МС/МС). Детектирование осуществляли на тройном квадрупольном масс-спектрометре в режиме мониторинга множественных реакций (MRM) при ионизации методом электрораспыления (ESI). Градуировочные зависимости линейны в диапазоне концентраций 1–500 нг/мл, время удерживания – от 5,3 до 6,2 мин, общее время хроматографического анализа не превышает 9 мин. Показано влияние матричных эффектов на точность определения, значения степени извлечения варьируют от 64 до 86 %. Данная методика позволяет достоверно определить изученные бензодиазепины в плазме крови человека в исследованном аналитическом диапазоне и может быть использована для обнаружения и количественного определения БЗД в клинико-токсикологических и фармакокинетических исследованиях.

Ключевые слова: бензодиазепин, анастрозол, хромато-масс-спектрометрия, жидкофазная экстракция.

Цитирование: Кузьмин И. И., Иванов А. Н., Шестопалова Н. Б., Мирошниченко И. И. Определение бензодиазепинов в крови методом тандемной масс-спектрометрии. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 640–650. EDN: BCMJOD

Введение

Бензодиазепины (БЗД) входят в число наиболее распространенных и часто назначаемых лекарственных препаратов (ЛП) во всем мире [1, 2]. Они применяются в качестве антидепрессантов и транквилизаторов, а также обладают способностью вызывать седативно-гипнотический эффект. Миорелаксантное действие позволяет применять БЗД в клинической практике при заболеваниях с повышенным мышечным тонусом и для лечения больных с эпилепсией. В качестве успокаивающего и снотворного средства БЗД назначаются в различных возрастных группах при бессоннице, вызванной тревогой или стрессовой ситуацией, для премедикации перед медицинскими процедурами, лечения абстинентного синдрома при алкоголизме [3, 4].

Несмотря на высокую эффективность и относительную безопасность, БЗД характеризуются дозозависимым эффектом, а достаточно низкая стоимость способствует их широкому распространению. Основную опасность представляет их одновременное употребление с алкоголем, другими седативными ЛП, антидепрессантами и нейролептиками. Управление транспортным средством под их воздействием и употребление в качестве наркотических средств потенциально может привести к различным правонарушениям и преступлениям. В связи с этим лекарственный оборот БЗД находится под международным контролем Конвенции психотропных веществ.

В настоящее время на российском фармацевтическом рынке представлены более 50 торговых наименований ЛП производных БЗД в твердой (таблетки) и жидкой (раствор для внутривенного и внутримышечного введения, защечный) лекарственных формах [5]. В клинической практике применяются алпразолам, клоназепам, мидазолам и феназепам и др., которые характеризуются хорошей биодоступностью. Максимальная концентрация в плазме достигается через 1–4 часа после приема внутрь. Препараты интенсивно (80–97 %) связываются с белками плазмы крови [6].

Для определения бензодиазепинов используется несколько подходов, а именно – иммунохимические методы, основанные на специфическом взаимодействии антигенов и антител [7, 8], химические методы, основанные на анализе продуктов гидролиза [9, 10], и хроматографические методы, основанные на анализе интактных веществ и метаболитов [11, 12].

Иммунохимические методы применяются для экспресс-обнаружения общего содержания бензодиазепинов с использованием иммунных методов (иммуноферментный анализ (ИФА), иммунохроматографический анализ (ИХА, например, тестовые полоски «Иммунохром-бензодиазепин-экспресс» для выявления бензодиазепинов в моче и др.). При использовании этих методов возможны как ложноположительные, так и ложноотрицательные результаты из-за кросс-реактивности с другими веществами.

Химический анализ бензодиазепинов проводится по продуктам их кислотного гидролиза в биообразце (как правило, в моче) – аминокбензофенонам, с последующей их экстракцией и детектированием с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ), спектрофотометрии, фотокolorиметрии. Однако некоторые соединения при гидролизе могут давать изомерные или одинаковые аминокбензофеноны, вследствие чего индивидуальная идентификация анализируемого препарата становится невозможной.

Использование хроматографических методов анализа позволяет определять в биообразце индивидуальный препарат и продукты его превращений в организме. Для этого используется как газожидкостная хроматография (ГЖХ), так и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). При этом эти методы комбинируют с масс-спектрометрическим детектированием – ГЖХ–МС и ВЭЖХ–МС, что повышает специфичность анализа. Следует отметить, что разработанные методики применяются для обнаружения БЗД в моче или различных тканях. Поскольку в крови БЗД чаще всего находятся в очень низких концентрациях, достоверное определение содержания с помощью этих методов затруднено.

Глобальная проблема злоупотребления БЗД привела к тому, что их определение в различных биологических и небιологических матрицах по-прежнему представляет сложную задачу как для клинических, так и для судебно-медицинских лабораторий. При этом кровь (или сыворотка, или плазма) является наиболее важным объектом для оценки степени инток-

сикации. В связи с этим анализ содержания БЗД в крови весьма востребован в клинической фармакокинетике, терапевтическом лекарственном мониторинге, а также в судебной медицине и токсикологии [13, 14]. Структурное разнообразие БЗД и сложность матриц анализируемых биообъектов требует разработки точных и воспроизводимых методик с применением высокотехнологичных гибридных методов анализа, среди которых особое место занимает метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с tandemной масс-спектрометрией (ВЭЖХ–МС/МС). Разработаны методики количественного определения для индивидуальных БЗД [15, 16]. Некоторые методики требуют применения большого числа дорогостоящих дейтерированных внутренних стандартов, трудной в реализации или, напротив, примитивной пробоподготовки; имеют длительное время хроматографического анализа или обладают недостаточной аналитической областью [17–19]. Последний критерий особенно важен при подборе методики экстракции, так как уровень БЗД в биообъектах зависит как от дозы, так и от характеристик пациента и внешних факторов. На эффективность извлечения также влияет матричный эффект, который необходимо учитывать при применении метода ВЭЖХ–МС/МС. В связи с этим целью исследования стала разработка методики количественного определения БЗД, применяемых в реальной клинической практике, в том числе отечественных ЛП, позволяющей проводить обнаружение нескольких соединений за один аналитический цикл.

Экспериментальная часть

В работе использовали ЛП группы БЗД российских производителей: диазепам (ДЗП) и алпразолам (АЛП) (АО «Органика»), клоназепам (КЛО) и мидазолам (МИД) (ФГУП «ЭНДО-ФАРМ»), гидазепам (ГИД) и феназепам (ФЕН) (АО «Валента Фарм»). Используемые растворители: метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) (TEDIA Company, Inc., США), метанол, ацетонитрил (DIMA Technology Inc., США) и муравьиная кислота имели степень чистоты «для ВЭЖХ». В качестве внутреннего стандарта (ВС) выбран анастрозол (АН). Для создания модельных образцов «плазма крови – лекарственный препарат» использовалась плазма донорской крови (ГБУЗ «Центр крови имени О. К. Гаврилова», ГОСТ 33674–2015).

Исходные растворы индивидуальных БЗД и ВС с концентрацией 1,0 мг/мл готовили растворением соответствующей субстанции в метаноле; хранили при температуре 4 °С и использовали в течение месяца после приготовления. Из комбинированного раствора этих соединений готовили пять стандартных образцов последовательным разведением метанолом с концентрациями индивидуальных компонентов в диапазонах: 1–100 нг/мл (АЛП, КЛО, МИД); 2,5–250 нг/мл (ГИД); 5–500 нг/мл (ДЗП, ФЕН). Образец контроля качества (QC) с концентрацией 300 нг/мл готовился подобным образом.

Хроматографическое разделение БЗД выполняли с помощью жидкостного хроматографа DionexUltiMate 3000 (ThermoScientific США), оснащенного дегазатором, бинарным насосом, автоинжектором, термостатом автоинжектора и модулем колонок, совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром TSQ Quantiva (ThermoScientific, США). Для работы использовали генератор азота высокой степени чистоты Genius (PeakScientific, Великобритания) и устройство для деионизации воды SimplicityUVSystem (Millipore, США). Детектирование проводили в режиме мониторинга множественных реакций (MRM) с использованием переходов протонированных молекулярных ионов (режим положительной ионизации). При сборе данных вре-

мя задержки (dwelltime) составляло 100 мс. Анализ хроматограмм осуществляли с помощью программного обеспечения ThermoXcalibur; расчет показателей валидации – в Microsoft Office Excel. Условия хроматографического разделения и МС детектирования приведены в табл. 1. Параметры МС-определения оптимизировали за счет введения стандартных растворов аналитов и ВС с использованием шприцевого насоса. В качестве метода ионизации использовали электрораспыление (ESI). Оптимизация МС-детекции была установлена при напряжении электроспрея 4000 В, температурах 333 и 350 °С для ион-трансферного капилляра и оболочечного газа соответственно. Давление оболочечного (азота) и вспомогательного (аргона) газов устанавливали на 30 и 15 отн. ед. соответственно. Аргон высокой чистоты в камере соударений находился под давлением 0,15 МПа.

Таблица 1. Параметры хромато-масс-спектрометрического определения бензодиазепинов

Table 1. Parameters for chromato-mass-spectrometric determination of benzodiazepine

Хроматографические параметры				
Хроматограф	Thermo Scientific UltiMate 3000			
Элюент А	0,2%-й раствор муравьиной кислоты в деионизированной воде			
Элюент В	Ацетонитрил 100 %			
Хроматографическая колонка	Hypersil GOLD®, C 18, 50×2,1 мм, 3,5 мкм			
Программа градиента	Время, мин	Скорость потока, мкл/мин	% А	% В
	0	250	85	15
	0,5		65	35
	2,0		15	85
	5,0		85	15
	7,0		85	15
	9,0		85	15
Промывка иглы инжектора	Метанолом перед началом и подвижной фазой (А+В)			
Температура колонки, °С	40			
Объем ввода, мкл	2			
Параметры масс-спектрометрического детектирования				
Масс-спектрометр		Thermo Scientific TSQ Quantiva		
Источник ионов		ESI		
Режим ионизации		положительный		
Температура источника ионов, °С		333		
Напряжение ионизации, В		4000		
Давление газа-завесы, psi		0,15		
Давление газа-распылителя, psi		30		
Давление газа-нагревателя, psi		15		
Потенциал на входе в ячейку соударений (EP), В		24–35 (для каждого БЗД разный)		

Обработку биопроб проводили методом жидкостной экстракции с поддержкой. Для этого 0,5 мл плазмы разбавляли 0,5 мл воды, перемешивали на вибровстряхивателе Vortex и наносили на картриджи HyperselSLE. Патроны загружали в течение 5 мин при пульсирующем вакууме. Затем образцы элюировали 1 мл МТБЭ. Органический слой переносили в пробирки для выпаривания, экстракт высушивали под вакуумом в токе азота при 40 °C на установке для концентрирования проб. Сухой остаток растворяли в 250 мкл подвижной фазы, помещали в вials для анализа и дальнейшего инжестирования в ВЭЖХ–МС/МС-систему.

Валидацию методики проводили в соответствии с требованиями к биоаналитическим методам, разработанным в Управлении по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств США [4].

Эффект влияния матрицы на ионизацию искоемых веществ оценивали путем сравнения площадей пиков каждого из аналитов в образце плазмы с площадями пиков, полученными для этих же веществ в подвижной фазе. Контрольные образцы плазмы, используемые в этом исследовании, – четыре различные пробы плазмы донорской крови. Если соотношение было <85 или >115 %, то предполагали наличие экзогенного матричного эффекта.

Для определения диапазона линейности использовали стандартные образцы на пяти уровнях концентраций. Правильность и точность метода в пределах одного дня (intra-day) оценивали путем анализа четырех контрольных образцов (QC) смеси аналитов с концентрацией 300 нг/мл. Для критерия отклонений значений для точности и правильности использовали 15 %-й интервал отклонений от реальных значений.

Степень жидкостной экстракции каждого из определяемых веществ оценивали путем сравнения средних площадей их пиков, после анализа стандартных образцов контроля качества, подвергнутых процедуре пробоподготовки, описанной выше, со средними площадями пиков стандартов в метаноле в тех же концентрациях.

Для определения чувствительности использовали самую низкую концентрацию аналитов, при которой правильность и прецизионность были меньше или равны 20 %, а соотношение сигнала к шуму (S/N) было >10.

Результаты и обсуждение

Исследуемые соединения характеризуются схожей химической структурой и имеют общий конденсированный фрагмент гетероциклического диазепинового и бензольного колец. С физико-химической точки зрения они являются липофильными соединениями с относительно высокими коэффициентами распределения октанол-вода (рис. 1).

Оптимальное хроматографическое разделение аналитов было достигнуто при использовании градиентного режима для ацетонитрила 100 и 0,2 %-го водного раствора муравьиной кислоты и скорости подвижной фазы 0,25 мл/мин. Общее время разделения смеси из шести структурно-родственных аналитов не превышало 10 мин, а среднее время удерживания (RT, мин) составило: 6,22 (ДЗП), 5,89 (АЛП), 5,90 (КЛО), 5,34 (МИД), 6,19 (ФЕН), 5,46 (ГИД). Полученные значения RT согласуются с литературными данными, в которых время удерживания варьируется от 4,5 до 11 минут [6]. На рис. 2 в качестве примера представлены хроматограммы смеси исследуемых БЗД.

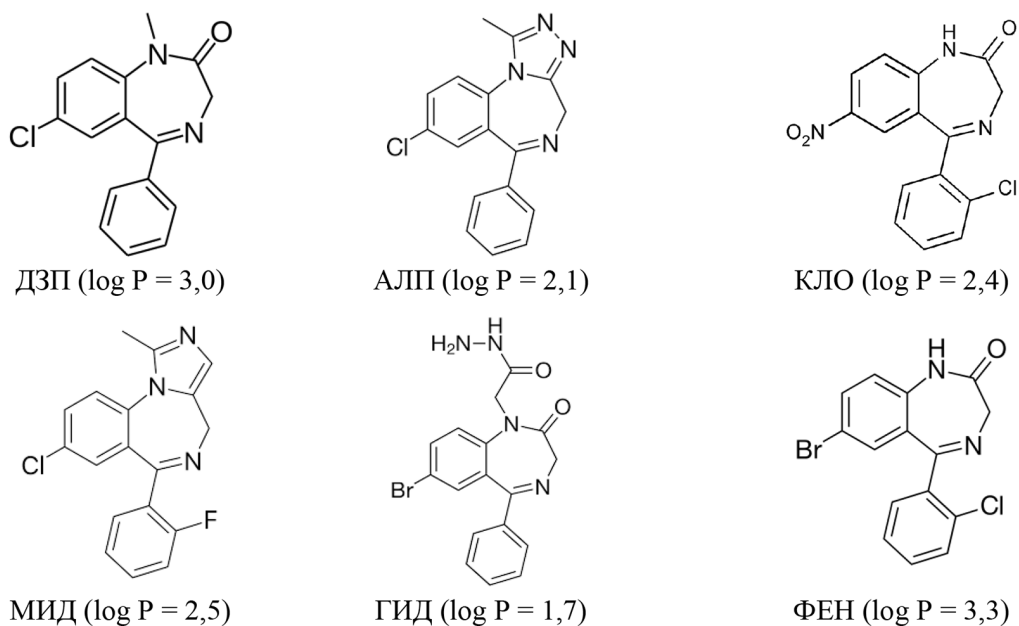


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых бензодиазепинов

Fig. 1. Structural formulas of the benzodiazepines studied

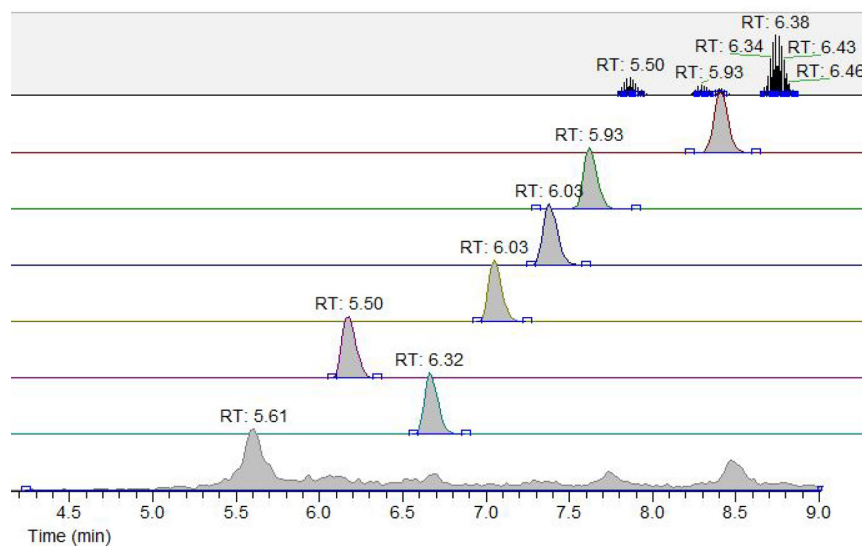


Рис. 2. Хроматограммы исследуемых БЗД

Fig. 2. Chromatogram of the BZD studied

Для каждого соединения определены характеристические ионы, энергия фрагментации для аналитов составила 99,5 В. Соответствующие значения m/z ионизированных молекул, значения энергии столкновений (CE) приведены в табл. 2. Полученные значения m/z были использованы для МС-детектирования в режиме мониторинга множественных реакций (MRM).

Таблица 2. Параметры МС-детектирования БЗД в режиме мониторинга множественных реакций

Table 2. Parameters of MS detection BZD in multiple reaction monitoring mode

Аналит	MRM переход, m/z	CE, эВ
ДЗП	285,0→193,2	32
АЛП	309,1→281,1	24
КЛО	316,0→270,0	24
МИД	326,1→291,3	28
ГИД	388,8→299,0	35
ФЕН	349,0→18,0	41
АН	294,1→225,1	35

Установлены диапазоны линейности отклика детектора для исследуемых БЗД. С помощью регрессионного метода получены соответствующие уравнения линейной зависимости между концентрациями аналитов в диапазоне от 1 до 500 нг/мл и отношением площади пика ВС и аналита в калибровочном образце. Уравнения калибровочных графиков представлены в табл. 3. Правильность определения оценивали на четырех уровнях концентраций аналитов в эталонных образцах контроля качества (QC) в сравнении с внутренним стандартом (АН). Средние значения отклонения концентрации от номинального для всех БЗД не превышают приемлемого критерия в 20 % (табл. 3).

Таблица 3. Правильность методики исследуемых бензодиазепинов

Table 3. The correctness of the methodology for the benzodiazepines studied

Номинальная концентрация аналита, нг/мл	5,00	75,0	150,0	300,0
Аналит, уравнение калибровочной зависимости, R^2	Диазепам $y=0,011x + 0,126$; ($R^2 = 0,992$)			
Средняя концентрация найденная, нг/мл	6,1	79,2	140	304
Отклонение, %	18	5	7	16
Аналит, уравнение калибровочной зависимости, R^2	Альпразолам $y=0,0010x - 0,0051$; ($R^2 = 0,995$)			
Средняя концентрация найденная, нг/мл	5,9	77,6	139	270
Отклонение, %	15	3	7	10
Аналит, уравнение калибровочной зависимости, R^2	Клоназепам $y=0,0012x - 0,0081$; ($R^2 = 0,9954$)			
Средняя концентрация найденная, нг/мл	4,9	82,3	157	266
Отклонение, %	2	9	4	11
Аналит, уравнение калибровочной зависимости, R^2	Мидазолам $y=0,0034x + 0,016$; ($R^2 = 0,987$)			
Средняя концентрация найденная, нг/мл	6,0	91,0	165	346
Отклонение, %	17	18	9	13

Table 3. Continued

Аналит, уравнение калибровочной зависимости, R^2	Феназепам $y=0,00060x-0,0020$; ($R^2=0,986$)			
Средняя концентрация найденная, нг/мл	5,1	80,1	156	243
Отклонение, %	2	6	4	19
Аналит, уравнение калибровочной зависимости, R^2	Гидазепам $y=0,000050x-0,00020$; ($R^2=0,928$)			
Средняя концентрация найденная, нг/мл	6,0	70,0	162	367
Отклонение, %	17	7	7	18

Таблица 4. Матричный эффект и степень извлечения (R%)

Table 4. Matrix effect and Extraction rate (R%)

Аналит	Эффект матрицы, %	Экзогенный матричный эффект	Площадь пика (матрица)	Площадь пика (бланк)	Степень извлечения, R%
ДЗП	76	Да	22195	16118	69 %
АЛП	82	Да	2190	1638	67 %
КЛО	88	Нет	7453	4314	86 %
МИД	90	Нет	12680	7613	83 %
ФЕН	57	Да	1990	1211	82 %
ГИД	71	Да	1926	1489	65 %

Значения матричного эффекта и степени извлечения указаны в табл. 4. Влияние компонентов в анализах на результаты анализа БЗД показано сопоставлением сигнала БЗД в образце с сигналом в эталонном растворе.

Результаты исследования связаны с недостатками мультикомпонентного анализа. Полученные данные по ГИД и ФЕН подчеркивают важность обязательной оценки матричных эффектов и эффективности экстракции для каждого аналита в ходе валидации метода. Для повышения точности определения этих соединений необходима дальнейшая оптимизация пробоподготовки с минимизацией матричного эффекта или заменой экстрагента.

Заключение

Разработана аналитическая методика количественного определения при совместном присутствии шести структурно-родственных производных бензодиазепина (дiazепама, алпразолама, клоназепама, мидазолама, гидазепама, феназепама) методом ВЭЖХ/МС/МС.

Методика сочетает в себе высокую чувствительность (предел обнаружения от 1 нг/мл) и экспрессность – время анализа не превышает 9 мин, удовлетворяет требованиям по показателям специфичности, линейности в аналитическом диапазоне 1–500 нг/мл. Разработанная методика может быть использована в рутинной практике количественного определения БЗД при анализе их содержания в крови пациентов.

Список литературы / References

- [1] Edinoff A.N, Nix C. A., Hollier J., Sagrera C. E., Delacroix B. M., Abubakar T., Cornett E. M., Kaye A. M., Alan D, Kaye A. D. Benzodiazepines: Uses, Dangers, and Clinical Considerations. *Neurol Int.* 2021, 13(4). 594–607. DOI: <http://doi.org/10.3390/neurolint13040059>.
- [2] Freestone J., Kypri S., Schumann J.L., Franklin E., Francis C., Barratt M.J., Peacock A., Sutherland R., Clifford B., MacDonald H., Ezard N., Fletcher K., Acheson L., Siefried K.J. Evidence, Alerts, Clinical Management and Harm Reduction – A Narrative Review. *Drug and Alcohol Review.* 2026, 45: e70086. DOI: <http://doi.org/10.1111/dar.70086>.
- [3] Gaston J., Cox E.J., Li H.F., Klumper C., Wurzel J.F., 3rd. Results from a benzodiazepine-minimizing protocol for inpatient management of alcohol withdrawal. *Gen Hosp Psychiatry.* 2024, 91, 191–193. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.genhosppsych.2024.11.010>.
- [4] Peters F.T., Drummer O.H., Musshoff F., Validation of new methods. *Forensic Science International.* 2007, 1(65), 216–224.
- [5] Государственный реестр лекарственных средств [Электронный ресурс] // Официальный сайт Минздрава России. – URL: <https://grls.minzdrav.gov.ru>. [State Register of Medicines / Official web site of the Russian Ministry of Health / URL: <https://grls.minzdrav.gov.ru>. (In Russ.)]
- [6] Rudisell E., Weant K., Porcu A., Chronotherapeutic considerations of benzodiazepine administration for agitation management in the emergency department. *BMJ Ment Health.* 2025, 28(1): e301189. DOI: <http://doi.org/10.1136/bmjment-2024-301189>.
- [7] Волков А.Ю. Иммунохимические методы в химико-токсикологическом анализе. *Токсикологический вестник.* 2020, 3, 45–52 [Volkov A. Yu. Immunochemical Methods in Chemical and Toxicological Analysis. *Toxicological Bulletin.* 2020, 3, 45–52 (In Russ.)]
- [8] Изотов Б.Н., Буркин А.А., Лисовская С.Б., Смирнов А.В. Обнаружение производных 1,4-бензодиазепина в тканях печени иммунохимическими методами. *Судебно-медицинская экспертиза.* 2001, 1, 20–25 [Izotov B.N., Burkin A.A., Lisovskaya S.B., Smirnov A.V. Detection of 1,4-benzodiazepine derivatives in liver tissues by immunochemical methods. *Forensic Medical Examination.* 2001, 1, 20–25 (In Russ.)]
- [9] Борисевич С.Н., Вергун О.М., Шмигельский А.А. Острые отравления бензодиазепинами и оценка диагностической надежности методов при их химико-токсикологическом исследовании. *Здравоохранение.* 2012, 5, 52–54 [Borisevich S.N., Vergun O.M., Shmigelsky A.A. Acute Benzodiazepine Poisoning and Assessment of the Diagnostic Reliability of Methods in Their Chemical and Toxicological Research. *Health Care.* 2012, 5, 52–54 (In Russ.)]
- [10] de la Guardia M., Galdu M.V., Monso J., Salvador F. Simultaneous determination of benzodiazepines by ultraviolet–visible spectrophotometry in micellar media. *Analyst (RSC Publishing).* 2015, 140(1), 3711–3718. DOI: 10.1039/c5an00509g.
- [11] Волков А.Ю., Сидоров Д.А., Смирнов А.В. Химико-токсикологическая диагностика острых отравлений феназепамом. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Медицина.* 2019, 14(1), 78–89 [Volkov A. Yu., Sidorov D.A., Smirnov A.V. Chemical and Toxicological Diagnostics of Acute Phenazepam Poisoning. *Bulletin of Saint Petersburg University. Medicine.* 2019, 14(1), 78–89 (In Russ.)]
- [12] Наркология: национальное руководство. Под ред. Иванца Н.Н., Анохиной И.П., Винниковой М.А. М.: ГЭОТАР. Медиа. 2008. 720 с. [Narcology: national guidelines. Edited by Ivants N.N., Anokhina I.P., Vinnikova M.A. M.: GEOTAR. Media. 2008. 720 p. (In Russ.)]

[13] Кузьмин И. И., Кравцова О. Ю., Платова А. И., Мирошниченко И. И., Бензодиазепины: классификация, свойства, количественное определение и мониторинг. *Фарматека*. 2023, 30(9–10), 184–190. [Kuzmin I. I., Kravtsova O. Yu., Platova A. I., Miroshnichenko I. I. Benzodiazepines: classification, properties, quantification and monitoring. *Pharmateca*. 2023, 30(9–10), 184–190 (In Russ.)] DOI: <http://doi.org/10.18565/pharmateca.2023.9–10.00–00>.

[14] Мирошниченко И. И., Шилов Ю. Е., Анализ биологических образцов в современной лабораторной практике. *Разработка и регистрация лекарственных средств*, 2019, 8(2(8)), 115–120 [Miroshnichenko I. I., Shilov Yu., E., Analysis of biological samples in modern laboratory practice. *Developer. Drug development & registration*, 2019, 8(2(8)), 115–120 (In Russ.)] DOI: <http://doi.org/10.33380/2305–2066–2019–8–2–115–120>.

[15] Wang L. L., Ren X. X., He Y., Cui G. F., Wei Z. W., Jia J., Cao J., Liu Y., Cong B., Niu Y. & Yun K. Study on the pharmacokinetics of diazepam and its metabolites in blood of Chinese people. *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet.* 2020, 45, 477–85. DOI: <http://doi.org/10.1007/s13318–020–00614–8>.

[16] Мирошниченко И. И., Платова А. И., Кузьмин И. И., Иващенко Д. В. Количественное определение феназепама и его активного метаболита в плазме крови человека при различных процедурах экстракции. *Разработка и регистрация лекарственных средств*, 2024, 13(3), 199–207 [Miroshnichenko I. I., Platova A. I., Kuzmin I. I., Ivashchenko D. V. Quantitative determination of phenazepam and its active metabolite in human blood plasma at different extraction procedures. *Drug development & registration*. 2024, 13(3), 199–207 (In Russ.)] DOI: <http://doi.org/10.33380/2305–2066–2024–13–3–1609>.

[17] Tusiewicz K., Szpot P., Zawadzki M. Comparative stability assessment of designer benzodiazepines and methaqualones in dry blood spots and blood using UHPLC–MS/MS: Implications for forensic applications. *Forensic Science International*. 2026, 380, 112821. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.forsciint.2026.112821>.

[18] Qriouet Z., Qmichou Z., Bouchoutrouch N., Mahi H., Cherrah Y., Sefrioui H. Analytical Methods Used for the Detection and Quantification of Benzodiazepines. *J. Anal. Methods. Chem.* 2019, 2035492. DOI: <http://doi.org/10.1155/2019/2035492>.

[19] Marin S. J. et al. Sensitive UPLC–MS–MS assay for 21 benzodiazepine drugs and metabolites, zolpidem and zopiclone in serum or plasma. *Journal of Analytical Toxicology*. 2012, 36(7), 472–476. DOI: <http://doi.org/10.1093/jat/bks059>.

EDN: BOCNZR

УДК 543

Development and Validation of a Rapid Stability-Indicating RP-UPLC Method for the Assay of Nicardipine Hydrochloride

Manoj Jadhav^a, Shantilal Rathod^a,
Poonam Kaswan^{b*}, Shaila Dhotre^c

^a*Milind College of Science
Aurangabad, Maharashtra, India*

^b*Marathwada Mitra Mandal's College of Engineering
Pune, Maharashtra, India*

^c*PDEA's Annasaheb Magar Mahavidyalaya
Pune, Maharashtra, India*

Received 21.06.2026, received in revised form 10.08.2026, accepted 08.09.2026

Abstract. A novel, robust, and rapid reverse-phase ultra-performance liquid chromatographic (RP-UPLC) method was developed and validated for the quantification of Nicardipine Hydrochloride (NCD), a dihydropyridine calcium channel blocker. The chromatographic separation was achieved within a 2-minute runtime using a Waters Acquity UPLC system equipped with a BEH C 18 column (50 × 2.1 mm, 1.7 μm). Isocratic elution was performed with a mobile phase comprising phosphate buffer and methanol in a 20:80 (v/v) ratio, at a flow rate of 0.2 mL/min and column temperature maintained at 30 °C. Detection was carried out using a photodiode array (PDA) detector set at 237 nm, with NCD exhibiting a retention time of 1.2 minutes. The method was validated in accordance with ICH Q2(R 1) guidelines, demonstrating excellent linearity, precision, accuracy, specificity, and robustness across the validated range. Forced degradation studies under various stress conditions confirmed the method's stability-indicating nature, with clear resolution of NCD from its degradation products. The method also demonstrated analytical sensitivity with an LOD of 0.10 μg/mL and an LOQ of 0.30 μg/mL. The proposed UPLC method is highly suitable for routine quality control analysis of Nicardipine Hydrochloride in bulk and pharmaceutical dosage forms, offering significant advantages in terms of speed, sensitivity, and reliability.

Keywords: Nicardipine Hydrochloride, RP-UPLC, Stability-Indicating Method, ICH Validation, Antihypertensive Agent.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: poonamcym@gmail.com

Acknowledgements. The authors express their gratitude to Dr. S. D. Rathod, Department of Chemistry, Milind College of Science, Aurangabad, for his support and guidance. Special thanks to Wockhardt Research Centre for providing the Nicardipine Hydrochloride sample used in this study.

Citation: Manoj Jadhav, Shantilal Rathod, Poonam Kaswan, Shaila Dhotre. Development and Validation of a Rapid Stability-Indicating RP-UPLC Method for the Assay of Nicardipine Hydrochloride. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 651–665. EDN: BOCNZR



Разработка и валидация быстрого метода определения стабильности RP-UPLC для никардипина гидрохлорида

Манодж Джадав^а, Шантилал Ратод^а,
Пунам Касван^б, Шайла Дхотре^в

^аНаучный колледж Милинда

Аурангабад, Махараштра, Индия

^бИнженерный колледж Бмаратвады Митры Мандала

Пуна, Махараштра, Индия

^вКолледж инженерных наук

Пуна, Махараштра, Индия

Аннотация. Был разработан и апробирован новый, надежный и быстрый метод высокoeffективной жидкостной хроматографии с обратной фазой для количественного определения никардипина гидрохлорида, дигидропиридинового блокатора кальциевых каналов. Хроматографическое разделение проводилось в течение 2 минут с использованием системы Waters Acquity UPLC, оснащенной колонкой ВЕН С 18 (50 × 2,1 мм, 1,7 мкм). Изократическое элюирование проводили подвижной фазой, содержащей фосфатный буфер и метанол в соотношении 20:80 (по объему), при скорости потока 0,2 мл/мин и температуре колонки, поддерживаемой на уровне 30 °С. Детекцию проводили с использованием детектора на основе фотодиодной матрицы, установленного на 237 нм, при этом время удержания никардипина гидрохлорида составляло 1,2 минуты. Метод был валидирован в соответствии с рекомендациями ICH Q2(R 1), продемонстрировав линейность, точность, воспроизводимость, специфичность и надежность во всем проверенном диапазоне. Значения предела обнаружения и предела количественного определения составили 0,10 и 0,30 мкг/мл соответственно. Исследования по принудительному разрушению в различных стрессовых условиях подтвердили стабильность метода, с четким отличием никардипина гидрохлорида от продуктов его распада. Предлагаемый метод хорошо подходит для рутинного анализа контроля качества никардипина гидрохлорида в субстанции и готовых лекарственных формах и обеспечивает существенные преимущества в скорости, чувствительности и надежности.

Ключевые слова: никардиина гидрохлорид, высокоэффективная жидкостная хроматография, метод определения стабильности, ICH валидация, антигипертензивное средство.

Благодарности. Авторы выражают признательность д-ру С. Д. Ратходу (кафедра химии, Milind College of Science, Аурангабад) за поддержку и научное руководство. Особая благодарность исследовательскому центру Wockhardt Research Centre за предоставление образца никардиина гидрохлорида, использованного в данном исследовании.

Цитирование: Манодж Джадав, Шантилал Ратод, Пунам Касван, Шайла Джотре Разработка и валидация быстрого метода определения стабильности RP-UPLC для никардиина гидрохлорида. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 651–665. EDN: BOCNZR

Introduction

Nicardipine Hydrochloride (NCD) is a dihydropyridine calcium channel blocker chemically described as $(\pm)$ -2-(benzyl-methyl amino) ethyl methyl 1,4-dihydro-2,6-dimethyl-4-(m-nitrophenyl)-3,5-pyridinedicarboxylate monohydrochloride [1–4]. Its molecular formula is $C_{26}H_{29}N_3O_6 \cdot HCl$ with a molecular weight of 515.99 g/mol Clinically, NCD is prescribed to manage hypertension and angina by inhibiting calcium influx in vascular smooth muscles, resulting in vasodilation and reduced cardiac workload [5–8]. Uncontrolled hypertension can lead to severe complications including heart failure, myocardial infarction, kidney damage, and cerebrovascular accidents [9–12]. Most calcium channel blockers (CCBs), including amlodipine, felodipine, and nicardipine, belong to the dihydropyridine subclass [13–16]. NCD exerts its pharmacological effect by blocking calcium entry into smooth muscle cells of arterial walls [17–20]. This blockade prevents muscle contraction, thereby promoting vasodilation and lowering blood pressure [21–23]. The drug is available in both immediate- and extended-release oral formulations (20 mg, 60 mg) and as an injectable form (10 mg/10 mL). It is characterized by rapid absorption, extensive tissue distribution, and high plasma protein binding ($\sim 95\%$) to albumin and α -1-acid glycoproteins [24]. NCD undergoes extensive hepatic metabolism to active and inactive metabolites, including debenzylated and dehydro-nicardipine. It has a bioavailability of 35 %, a plasma half-life of 8.6 hours, and is primarily excreted through the urine ($\sim 60\%$). The drug has a pKa of 8.18 and is classified as hydrophilic [25–28].

A review of existing literature reveals limited analytical methods for the quantification of NCD. Previously reported RP-HPLC methods have been developed for either single or simultaneous drug

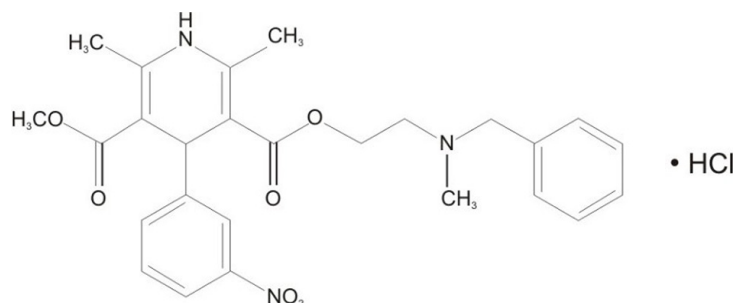


Fig. 1. Chemical structure of Nicardipine Hydrochloride

determination in plasma or dosage forms [29–31]. However, these methods typically require a minimum runtime of 5 minutes and employ gradient elution. To date, no stability-indicating RP-UPLC method has been reported for the assay of bulk NCD in an isocratic mode with a runtime shorter than 5 minutes. To address this gap, we report a validated, rapid, isocratic RP-UPLC method with a 2-minute runtime for the accurate, robust, and stability-indicating assay of NCD. This method is designed for routine use in pharmaceutical quality control laboratories and manufacturing environments.

Experimental-Materials and Methods

Chemicals and Reagents

Nicardipine Hydrochloride (NCD) was received as a gift sample from Wockhardt Research Centre, India. HPLC-grade acetonitrile and methanol were purchased from Merck Life Science Pvt. Ltd. (Mumbai, India). Analytical reagent (AR) grade chemicals, including potassium dihydrogen phosphate, hydrochloric acid, sodium hydroxide, and hydrogen peroxide, were also obtained from Merck. Nylon syringe filters (0.2 μm) were procured from Advanced Micro Devices Pvt. Ltd., and ultrapure water was obtained using a Millipore purification system (Millipore Inc., USA).

Chromatographic Conditions

The chromatographic analysis was performed on a Waters Acquity UPLC system equipped with a binary solvent manager, sample manager, column heater, and photodiode array (PDA) detector. Data acquisition and processing were managed using Empower software. Separation of NCD was achieved on a Waters Acquity BEH C 18 column (50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm particle size) under isocratic elution with a mobile phase comprising 0.01 M potassium dihydrogen phosphate buffer and methanol (20:80, v/v). The flow rate was maintained at 0.2 mL/min, the column temperature at 30 $^{\circ}\text{C}$, and the injection volume was 1 μL . The PDA detector was set at 237 nm for quantification, while scan mode (200–400 nm) was used for degradation profiling and peak purity analysis.

Preparation of Solutions

A 50:50 (v/v) mixture of buffer and acetonitrile was used as the diluent for standard and sample preparation. The final concentration of NCD was prepared at 100 $\mu\text{g/mL}$. All solutions were filtered through a 0.2 μm nylon syringe filter, discarding the initial 2–3 mL of filtrate.

Method Validation

The method was validated in accordance with ICH Q2(R 1) guidelines for the following parameters: specificity, linearity, precision, accuracy, robustness, ruggedness, and solution stability [32].

Forced Degradation Studies

To assess the stability-indicating capability of the method, forced degradation studies were conducted on the NCD bulk drug under various stress conditions recommended by ICH:

Acid and Base Hydrolysis: Samples were refluxed with 5 mL of 0.1 N HCl and 0.1 N NaOH, respectively, at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour.

Oxidative Stress: Samples were treated with 5 mL of 5 % hydrogen peroxide solution at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hour.

Thermal Stress: Samples were kept at 105 °C for 24 hours.

Photolytic Degradation: Samples were exposed to light equivalent to 1.2 million Lux hours.

All degraded samples were diluted to a final concentration of 100 µg/mL and analyzed using the developed UPLC method. The PDA detector was used to evaluate peak purity and confirm the absence of co-eluting degradation products.

System Suitability

System suitability was evaluated as per USP guidelines by determining parameters such as retention time, % relative standard deviation (RSD), theoretical plate count, and tailing factor. Results are summarized in Table 2.

Precision

Method precision was evaluated by analyzing six replicate preparations of the sample. The % RSD of assay values was calculated to assess repeatability. Chromatograms and results are presented in Fig. 7 and Table 3.

Accuracy

Accuracy was assessed via recovery studies by spiking known amounts of NCD at 50 %, 100 %, and 150 % levels of the target concentration (100 µg/mL) in triplicate. Mean recovery percentages and data are reported in Table 3.

Linearity

Linearity was established across five concentration levels ranging from 50 % to 150 % (w/w) of the target concentration. Calibration curves were plotted, and linear regression analysis was performed. The slope, y-intercept, and correlation coefficient were calculated. Results are reported in Table 3.

Limit of Detection (LOD) and Limit of Quantification (LOQ)

The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) of the proposed RP-UPLC method were determined according to ICH Q2(R 1) guidelines using the signal-to-noise approach. The LOD and LOQ corresponded to signal-to-noise ratios of approximately 3:1 and 10:1, respectively. The calculated LOD and LOQ values were **0.10 µg/mL** and **0.30 µg/mL**, respectively, demonstrating the excellent sensitivity of the developed analytical method.

$$\text{LOD} = 3.3\sigma/S \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{LOQ} = 10\sigma/S \dots\dots\dots (2)$$

where σ is the standard deviation of the y-intercepts of the regression lines and S is the slope of the calibration curve. The calculated LOD and LOQ values confirmed the high sensitivity of the proposed analytical method.

Robustness

Robustness was assessed by varying key method parameters: flow rate: $\pm 10\%$; column temperature: $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$; organic composition of the mobile phase: $\pm 2\%$; detection wavelength: $\pm 2\text{ nm}$.

The method remained unaffected, confirming its robustness (Table 3).

Solution and Mobile Phase Stability

Stability studies were conducted for both sample and mobile phase over 16 hours at ambient temperature. The % assay of NCD was calculated at specific time intervals. The results confirmed the stability of the sample solutions and mobile phase (Table 3).

Results and Discussion*Chromatographic Optimization*

The method development began by evaluating retention behavior of NCD on reverse-phase UPLC columns using phosphate buffer and methanol as mobile phase components. Due to NCD's weakly acidic nature ($pK_a \sim 8.18$) [19], initial trials showed high retention and asymmetric peaks at lower methanol concentrations. By optimizing the methanol content to 80 %, a sharp, symmetrical peak (symmetry factor ≈ 1.0) and retention time of 1.2 minutes was achieved. Final conditions included 0.01 M potassium dihydrogen phosphate buffer: methanol (20:80, v/v) as mobile phase, 0.2 mL/min flow rate, and detection at 237 nm.

Forced Degradation

Significant degradation was observed under oxidative stress (5.1 %), while only minor degradation was observed under alkaline (2.2 %) and photolytic (0.2 %) conditions. No measurable degradation was observed under the applied acidic, thermal, or humidity stress conditions. The negligible degradation under acidic conditions may be attributed to the relatively mild hydrolysis conditions (0.1 N HCl, 80 °C for 1 h), which were insufficient to induce significant decomposition of Nicardipine Hydrochloride. Peak purity analysis confirmed that the analyte peak remained spectrally pure under all stress conditions, confirming the stability-indicating nature of the method (Table 1; Fig. 2–4).

Acid Degradation Study: Under the applied acidic stress conditions (0.1 N HCl at 80 °C for 1 h), no significant degradation of Nicardipine Hydrochloride was observed. Although dihydropyridine derivatives are generally reported to be susceptible to acid-catalyzed degradation, the extent of degradation depends on several experimental variables, including acid concentration, exposure time,

Table 1. Forced Degradation Data of Nicardipine Hydrochloride

Parameters	% Assay	% Degradation (a)	Purity Angle (b)	Purity Threshold (c)
Control sample	100.1	NA	0.038	0.252
Acid Degradation (0.1N HCl, 1 hr)	100.4	0.0	0.039	0.253
Base Degradation (0.1N NaOH, 1 hr)	98.2	2.2	0.039	0.252
Peroxide Degradation (5 % H ₂ O ₂ , 1 hr)	95.3	5.1	0.059	0.262
Thermal Degradation (105 °C, 24 hrs)	100.1	0.0	0.041	0.247
Photolytic Degradation (1.2 million lux, 22 hrs)	99.9	0.2	0.038	0.250
Humidity Degradation (25 °C/95 % RH, 48 hrs)	100.1	0.0	0.038	0.252

Notes: (a) % Degradation = 100 – % Assay; (b) Peak purity passes if Purity Angle < Purity Threshold; (c) Evaluated using PDA detector (Empower Software)

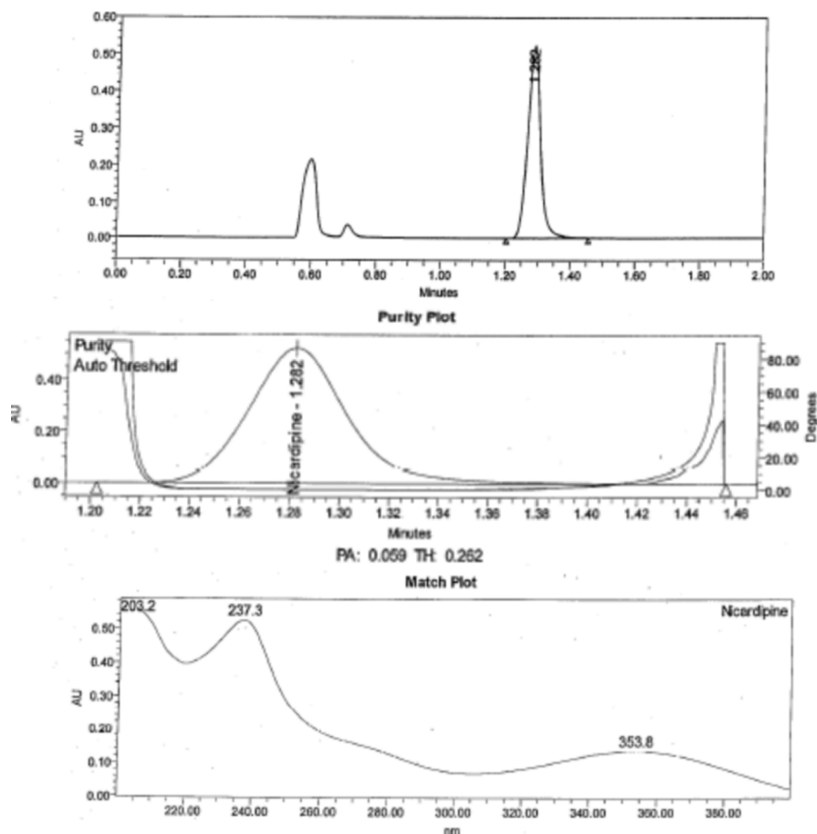


Fig. 2. Typical UPLC chromatogram and purity profile of Nicardipine Oxidation Stressed sample

temperature, and formulation characteristics. In the present study, the selected stress conditions were sufficient to evaluate the specificity of the developed method but did not produce measurable degradation of the analyte. Furthermore, the PDA peak purity analysis confirmed that the Nicardipine peak remained spectrally homogeneous (Purity Angle < Purity Threshold), indicating the absence of co-eluting degradation products and demonstrating the stability-indicating capability of the developed RP-UPLC method under the investigated acidic stress conditions.

Among the applied stress conditions, the highest degradation was observed under oxidative stress (5.1 %), whereas acidic, thermal, and humidity stress conditions produced negligible or no measurable degradation. These findings confirm that the developed RP-UPLC method is capable of specifically detecting Nicardipine Hydrochloride in the presence of degradation products generated under different stress conditions.

System Suitability – System suitability parameters met USP acceptance criteria, ensuring consistent chromatographic performance (Table 2; Fig. 2 and 3).

Precision and Accuracy

Precision analysis yielded %RSD values well within acceptable limits, demonstrating reproducibility. Accuracy was confirmed through recovery studies, with recoveries ranging between 98 %–102 % across all spiking levels (Table 3 and Fig. 7).

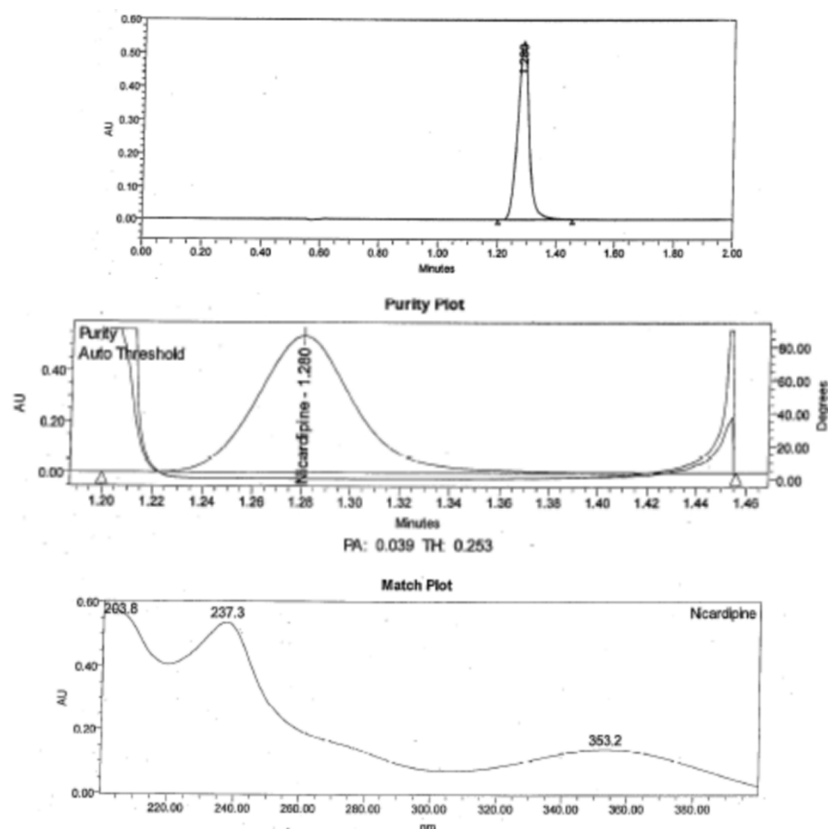


Fig. 3. Typical UPLC chromatogram and Purity profile of Nicardipine acid Stressed Sample

Table 2. System Suitability Data

Parameter/ Compound	Retention Time (min)	Capacity Factor (k')	USP Tailing Factor (T)	No. of Theoretical Plates (N)
Nicardipine (NCD)	1.2	0.57	1.29	13,885

Linearity- The linearity of the proposed RP-UPLC method was evaluated over a concentration range corresponding to 50–150 % of the target assay concentration, namely 50, 75, 100, 125, and 150 µg/mL. The calibration curve exhibited excellent linearity with a slope of 15,373, an intercept of –7,852, and a correlation coefficient (r) of 0.99995, demonstrating a strong linear relationship between concentration and peak area (Table 3).

Robustness and Stability- The method remained robust under slight variations in chromatographic conditions. Both sample solution and mobile phase were stable for at least 16 hours at room temperature without significant changes in assay values, confirming their stability (Table 3).

The developed RP-UPLC method exhibited excellent analytical sensitivity with an LOD of **0.10 µg/mL** and an LOQ of **0.30 µg/mL**. These low values indicate that trace levels of Nicardipine Hydrochloride can be reliably detected and accurately quantified. The results further demonstrate the suitability of the proposed method for routine quality control, stability studies, and pharmaceutical analysis.

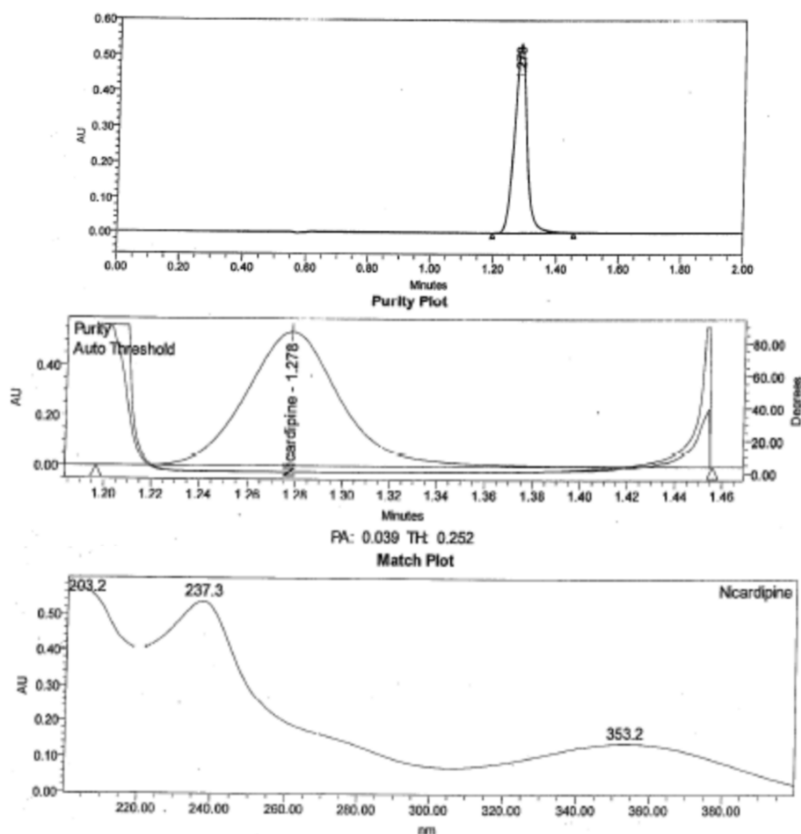


Fig. 4. Typical UPLC chromatogram and Purity profile of Nicardipine Basic Stressed Sample

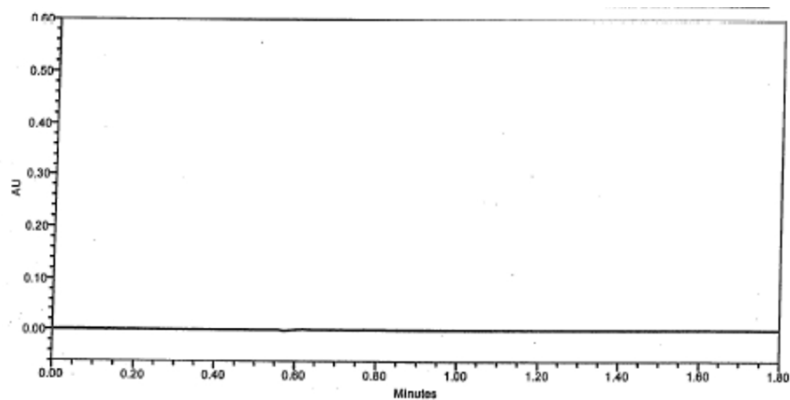


Fig. 5. Typical UPLC chromatogram of Blank

Comparison with Published Methods

Several chromatographic methods have been reported for the determination of Posaconazole (PSC) in pharmaceutical and biological matrices (Table 4). The RP-HPLC method reported in the Posaconazole Study [33] employed a mobile phase consisting of acetonitrile and 0.5 % acetic acid water (55:45, v/v), providing a short retention time and excellent sensitivity with LOD and LOQ values

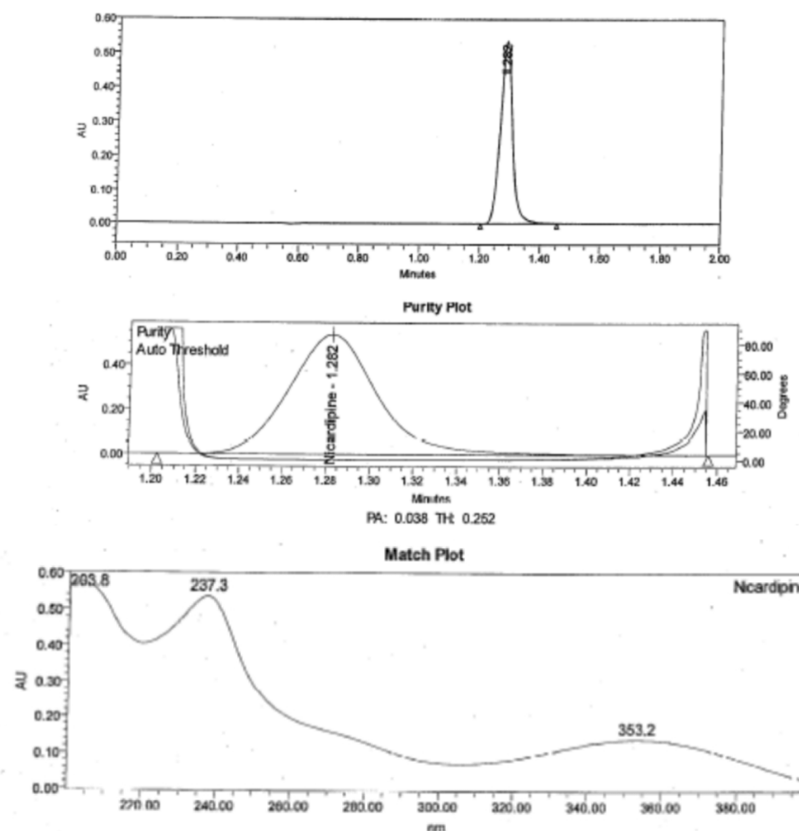


Fig. 6. Typical UPLC chromatogram, Purity profile and UV spectra of Standard Solution

Table 3. Summary of Method Validation

Sr. No.	Validation Parameter	Acceptance Criteria	Result
1	System Precision	% RSD for Nicardipine peak area $\leq$ 0.73 %	% RSD = 0.33 %
2	Method Precision	% RSD of six results $\leq$ 2.0 %	% RSD = 0.36 %
3	Specificity	No peak should elute/interfere at retention time of analyte.	No interference observed. Peak purity passed (Purity Angle < Purity Threshold).
4	Linearity	Correlation coefficient (r) $\geq$ 0.99	Range: 50–150 $\mu\text{g/mL}$ (50 %, 75 %, 100 %, 125 %, 150 %); Slope = 15,373; Intercept = -7,852; $r = 0.99995$
5	Forced Degradation	a) No interference from blank/ placebo b) Peak purity passes c) Degradation $\leq$ 15 %	a) No interference b) Peak purity passed c) Degradation: Acid 0.0 %, Base 2.2 %, Oxidative 5.1 %, Thermal 0.0 %, Photolytic 0.2 %, Humidity 0.0 %
6	Accuracy (Recovery)	Recovery 98.0–102.0 %; Overall % RSD $\leq$ 2.0 %	50 % Level: Mean = 100.4 %, RSD = 0.25 % 100 % Level: Mean = 99.7 %, RSD = 0.21 % 150 % Level: Mean = 100.0 %, RSD = 0.12 % Overall Mean = 100.1 %, RSD = 0.35 %

Table 3. Continued

Sr. No.	Validation Parameter	Acceptance Criteria	Result
7	Stability in Analytical Solution	Sample: Difference ≤ 2.0 % Standard: Similarity factor 98–102 %	Sample stable for 14 hrs 20 min; Standard stable for 13 hrs 45 min at 25 °C (auto-sampler)
8	Stability of Mobile Phase	No physical change; System suitability should pass	No physical changes observed. System suitability passed. Mobile phase stable for 2 days at room temperature.
9	Robustness	System suitability should pass; Overall RSD with method precision ≤ 2.0 %	Parameters (flow rate, column temp, pH, organic composition, wavelength) within limits; Overall RSD passed
10	System Suitability	All system suitability parameters should comply as per methodology	Complies with all specified parameters
11	Limit of Detection (LOD)	Signal-to-noise ratio $\geq 3:1$	LOD = 0.10 $\mu\text{g/mL}$
12	Limit of Quantification (LOQ)	Signal-to-noise ratio $\geq 10:1$	LOQ = 0.30 $\mu\text{g/mL}$

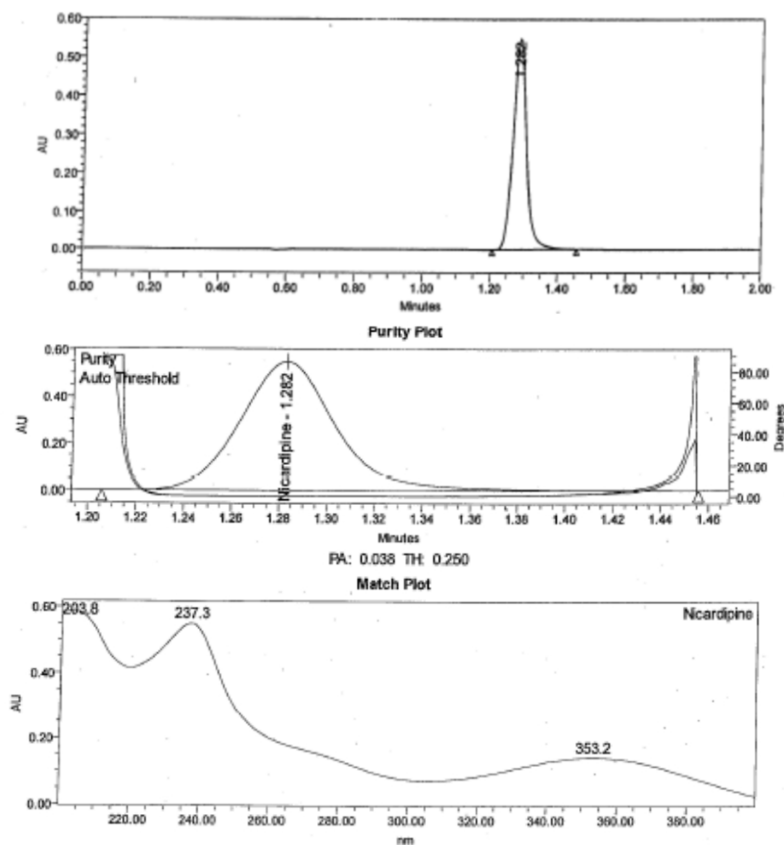


Fig. 7. Typical UPLC chromatogram, Purity profile and UV spectra of Sample

Table 4. Comparison of the Proposed RP-UPLC Method with Previously Reported Analytical Methods for Nicardipine Hydrochloride

Reference	Technique	Runtime (min)	Retention Time (min)	Linearity Range ($\mu\text{g/mL}$)	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)	Mobile Phase	Advantages
Posaconazole Study[33]	RP-HPLC	Short run-time	Short RT	0.5–32	0.16	0.50	Acetonitrile: 0.5 % acetic acid water (55:45, v/v)	Green, sensitive, economical, no internal standard, suitable for routine analysis
Garcia, Costa & Mendez (2012)[34]	Stability-Indicating RP-HPLC	10	8.5	5–60	NR	NR	Methanol: Water (75:25, v/v)	Stability-indicating, robust, accurate, and precise method suitable for routine posaconazole analysis.
Bayat et al.[35]	RP-HPLC	NR	8.2 ± 0.2	50–2000 ng/mL (0.05–2.0 $\mu\text{g/mL}$)	NR	50 ng/mL (0.05 $\mu\text{g/mL}$)	Organic phase 58 %, Methanol 6 %, Buffer (pH 7); Flow rate 1.2 mL/min	High recovery, sensitive and validated method suitable for plasma analysis and pharmacokinetic studies
Present Work	RP-UPLC	2.0	1.2	50–150	0.10	0.30	Acetonitrile: 0.1 % Orthophosphoric Acid Buffer	Rapid analysis, excellent linearity ($r = 0.99995$), high sensitivity, stability-indicating, suitable for routine quality control.

NR = Not Reported.

of 0.16 and 0.50 µg/mL, respectively. The method was recognized for its green analytical approach, cost-effectiveness, and suitability for routine quality control applications. Garcia, Costa and Mendez (2012) [34] developed a stability-indicating RP-HPLC method using methanol-water (75:25, v/v) as the mobile phase. The method exhibited a retention time of 8.5 min and demonstrated excellent accuracy, precision, and robustness. Furthermore, it effectively separated degradation products from the parent drug, making it suitable for stability studies and routine analysis of Posaconazole. Bayat et al. [35] reported an RP-HPLC method for the quantification of Posaconazole in plasma samples. The method achieved a retention time of 8.2 ± 0.2 min and a low LOQ of 50 ng/mL, indicating high sensitivity for bioanalytical applications. The method showed recovery values greater than 98 % and was successfully applied in pharmacokinetic and nanomicelle studies. Machine learning-assisted optimization further enhanced method performance and reliability. In the present work, a rapid and sensitive RP-UPLC method was developed using acetonitrile and 0.1 % orthophosphoric acid buffer as the mobile phase. The method achieved chromatographic separation within 2.0 min, with a retention time of only 1.2 min, significantly reducing analysis time compared to previously reported methods. The method exhibited excellent linearity over the concentration range of 50–150 µg/mL ($r = 0.99995$), with lower LOD (0.10 µg/mL) and LOQ (0.30 µg/mL) values than most reported methods. These findings demonstrate the superior sensitivity, rapidity, and suitability of the developed RP-UPLC method for routine quality control and stability-indicating analysis of Posaconazole in pharmaceutical formulations.

Conclusion

A novel, rapid, and stability-indicating RP-UPLC method was successfully developed and validated for the assay of Nicardipine Hydrochloride in bulk drug form. The method achieves baseline resolution within 2 minutes using isocratic elution, with excellent specificity, precision, accuracy, linearity, robustness, and stability, per ICH guidelines.

The short runtime and high sensitivity make this method highly suitable for routine quality control and stability testing in pharmaceutical laboratories. Moreover, solution stability of 16 hours enhances its applicability in high-throughput environments.

Conflict of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this article.

References

- [1] F. Amenta, D. Tomassoni, E. Traini, F. Mignini, and F. Veglio, “Nicardipine: a hypotensive dihydropyridine-type calcium antagonist with a peculiar cerebrovascular profile,” *Clin. Exp. Hypertens.*, vol. 30, no. 8, pp. 808–826, 2008.
- [2] M. Bruncko, “Dihydropyridine-based calcium channel blockers for the treatment of angina pectoris and hypertension,” *Bioact. Heterocycl. Compd. Classes*, pp. 135–151, 2012.
- [3] F. Auguin, “Electroanalytical methods for determination of calcium channel blockers,” *Curr. Anal. Chem.*, vol. 15, no. 3, pp. 207–218, 2019.
- [4] M. E. Okur, I. D. Karantas, N. U. Okur, and P. I. Siafaka, “Hypertension in 2017: Update in treatment and pharmaceutical innovations,” *Curr. Pharm. Des.*, vol. 23, no. 44, pp. 6795–6814, 2017.

- [5] S. Goorani, S. Zangene, and J.D. Imig, “Hypertension: A Continuing Public Healthcare Issue,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 26, no. 1, pp. 1–18, 2025, doi: 10.3390/ijms26010123.
- [6] S. C. Yildiz and Y.K. Haspolat, *Biochemical approach to cardiovascular diseases*, no. December. 2024.
- [7] N. Campbell, W. Semchuk, and R. Lewanczuk, “Pharmacotherapy of hypertension,” *Can. Pharm. J.*, vol. 139, no. 3 SUPPL. 1, pp. 87–93, 2006, doi: 10.1177/17151635061390s304.
- [8] F. Tang *et al.*, “Review of Natural Resources With Vasodilation: Traditional Medicinal Plants, Natural Products, and Their Mechanism and Clinical Efficacy,” *Front. Pharmacol.*, vol. 12, no. April, pp. 1–24, 2021, doi: 10.3389/fphar.2021.627458.
- [9] W. C. Cushman, “The burden of uncontrolled hypertension: morbidity and mortality associated with disease progression,” *J. Clin. Hypertens. (Greenwich)*, vol. 5, no. 3 Suppl 2, pp. 14–22, 2003, doi: 10.1111/j.1524–6175.2003.02464.x.
- [10] A. R. Denisova, T.D. Solntseva, A.S. Zarmanbetova, A. A. Tkacheva, O. A. Sivakova, and I. Chazova, “The incidence of cardiovascular and cerebrovascular complications in patients with uncontrolled hypertension,” *Ter. Arkh.*, vol. 94, no. 1, pp. 94–99, 2022, doi: 10.26442/00403660.2022.01.201395.
- [11] J. J. Sim *et al.*, “Comparative risk of renal, cardiovascular, and mortality outcomes in controlled, uncontrolled resistant, and nonresistant hypertension,” *Kidney Int.*, vol. 88, no. 3, pp. 622–632, 2015, doi: 10.1038/ki.2015.142.
- [12] S. Chakraborty, A. Verma, R. Garg, J. Singh, and H. Verma, “Cardiometabolic Risk Factors Associated With Type 2 Diabetes Mellitus: A Mechanistic Insight,” *Clin. Med. Insights Endocrinol. Diabetes*, vol. 16, 2023, doi: 10.1177/11795514231220780.
- [13] W. J. Elliott and C. V.S. Ram, “Calcium channel blockers,” *J. Clin. Hypertens.*, vol. 13, no. 9, pp. 687–689, 2011, doi: 10.1111/j.1751–7176.2011.00513.x.
- [14] L. H. Opie, “3 – Calcium channel blockers Pharmacologic properties Calcium channels: L and T types,” 2013.
- [15] K. E. Jones *et al.*, “The Evolving Role of Calcium Channel Blockers in Hypertension Management: Pharmacological and Clinical Considerations,” *Curr. Issues Mol. Biol.*, vol. 46, no. 7, pp. 6315–6327, 2024, doi: 10.3390/cimb46070377.
- [16] J. Handler, “Dihydropyridine / Nondihydropyridine Calcium Channel Blocker Combination Therapy,” pp. 50–53, 2005.
- [17] M. Ottolini and S.K. Sonkusare, “The Calcium Signaling Mechanisms in Arterial Smooth Muscle and Endothelial Cells,” *Compr. Physiol.*, vol. 11, no. 2, pp. 1831–1869, 2021, doi: 10.1002/cphy.c200030.
- [18] P. R. Gajjala, M. Sanati, and J. Jankowski, “Cellular and molecular mechanisms of chronic kidney disease with diabetes mellitus and cardiovascular diseases as its comorbidities,” *Front. Immunol.*, vol. 6, no. JUN, pp. 1–15, 2015, doi: 10.3389/fimmu.2015.00340.
- [19] W. Kopp, “Pathogenesis of (smoking-related) non-communicable diseases – Evidence for a common underlying pathophysiological pattern,” *Front. Physiol.*, vol. 13, no. December, pp. 1–20, 2022, doi: 10.3389/fphys.2022.1037750.
- [20] A. Bartáková and M. Nováková, “Secondary metabolites of plants as modulators of endothelium functions,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 5, pp. 1–27, 2021, doi: 10.3390/ijms22052533.

- [21] P. S. Clifford and Y. Hellsten, “HIGHLIGHTED TOPIC Skeletal and Cardiac Muscle Blood Flow Vasodilatory mechanisms in contracting skeletal muscle,” *J Appl Physiol*, vol. 97, no. 162, pp. 393–403, 2004, [Online]. Available: <http://www>.
- [22] K. S. Hong and K. Kim, “Skeletal muscle contraction-induced vasodilation in the microcirculation,” *J. Exerc. Rehabil.*, vol. 13, no. 5, pp. 502–507, 2017, doi: 10.12965/jer.1735114.557.
- [23] Y. Hellsten, M. Nyberg, L.G. Jensen, and S.P. Mortensen, “Vasodilator interactions in skeletal muscle blood flow regulation,” *J. Physiol.*, vol. 590, no. 24, pp. 6297–6305, 2012, doi: 10.1113/jphysiol.2012.240762.
- [24] R. O. Williams III and S.B. Alan Watts Hugh DC Smyth Zhengrong Cui Debadyuti Ghosh, “Development of Dry Powder Inhalation for Biological Drug Modalities,” 2020.
- [25] L. Di Renzo *et al.*, “Exploring the Exposome Spectrum: Unveiling Endogenous and Exogenous Factors in Non-Communicable Chronic Diseases,” *Diseases*, vol. 12, no. 8, pp. 1–23, 2024, doi: 10.3390/diseases12080176.
- [26] N. Ferri, A. Corsini, and R. Pontremoli, “Antihypertensive treatment with calcium channel blockers and renal protection: focus on lercanidipine and lercanidipine/enalapril,” *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.*, vol. 26, no. 20, pp. 7482–7492, 2022, doi: 10.26355/eurev_202210_30018.
- [27] S. N. Chandewad, M.A. Bhutkar, and S.K. Mohite, “Formulation and evaluation of gastroretentive drug delivery system of cefixime trihydrate,” *Res. J. Pharm. Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 802–808, 2013.
- [28] A. Ayub *et al.*, “Clinical pharmacokinetics and pharmacodynamics of nicardipine; a systematic review,” *Expert Opin. Drug Metab. & Toxicol.*, vol. 20, no. 11–12, pp. 1053–1067, 2024.
- [29] G. Chawla and K.K. Chaudhary, “A complete review of empagliflozin: Most specific and potent SGLT2 inhibitor used for the treatment of type 2 diabetes mellitus,” *Diabetes Metab. Syndr. Clin. Res. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 2001–2008, 2019, doi: 10.1016/j.dsx.2019.04.035.
- [30] S. M. Bakheet, “Pharmacy & Allied Medicine thiazolidinediones combination antidiabetic drug,” vol. 2, no. 2, pp. 82–92, 2024.
- [31] C. K. SINGH, “Sacubitril / Valsartan (Entresto): a Review on Development of Analytical Methods and Its Assessment in Pure, Bulk Formulation, Biological Fluids and Pharmaceutical Preparation,” *Int. J. Pharm. Sci. Med.*, vol. 7, no. 6, pp. 1–38, 2022, doi: 10.47760/ijpsm.2022.v07i06.001.
- [32] European Medicines Agency ICH, “Q2 (R 1): Validation of analytical procedures: text and methodology,” *Int. Conf. Harmon.*, vol. 2, no. May 1997, pp. 1–15, 2005.
- [33] I. Govindan, A. Rama, A. A. Kailas, and K. A. Abutwaibe, “A Green RP-HPLC Method for Quantification of Posaconazole in Bulk Drug and SNEDDS: Development, Validation, and Stability Assessment,” 2026, doi: 10.1177/22313354261427901.
- [34] C. V.G. Arcia, G. R. C. Osta, and A. S. L.M. Endez, “Sci Pharm Stability-Indicating HPLC Method for Posaconazole Bulk Assay,” 2012, doi: 10.3797/scipharm.1111–11.
- [35] F. Bayat, A.H. Baghi, Z. Abbasian, S. Dadashzadeh, and R. Aboofazeli, “Development of an HPLC – UV method for quantification of posaconazole in low – volume plasma samples: design of experiments and machine learning models,” *BMC Chem.*, 2024, doi: 10.1186/s13065–024–01349–2.



Petrochemistry

Нефтехимия

EDN: BRPBUV

УДК 665.642.2

Influence of Hydrothermal Conditions on Structural Transformations of Resins and Asphaltenes of Heavy oil of the Mayorovsky Field

Khoshim Kh. Urazov^{a, b},
Iuliia A. Sviridenko^{a*}, Nikita N. Sviridenko^a

^a*Institute of Petroleum Chemistry of SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

^b*Tomsk State University
Tomsk, Russian Federation*

Received 18.05.2026, received in revised form 01.09.2026, accepted 08.09.2026

Abstract. The transformations of resin-asphaltene components of heavy crude cracking products under conditions simulating in-situ hydrothermal upgrading were studied. It was found that the depth of resin and asphaltene transformation increases with increasing process duration and temperature. The presence of water slows down reactions that lead to the formation of gaseous by-products (a reduction of up to 44 % rel.) and, as a result, to the accumulation of oils. Optimum process conditions are achieved at a temperature of 300 °C, a duration of 24 hours, and a water: oil ratio of 3:7. It is shown that, with the specified aquathermolysis parameters, the total content of high-molecular components (resins and asphaltenes) decreases by almost 32 % rel. The patterns of change in the calculated structural-group characteristics of average resin and asphaltene molecules indicate the intensification of condensation reactions. In particular, their acceleration is indicated by the enlargement of individual structural blocks of resin and asphaltene molecules up to 12 hours, including an increase in the number of aromatic rings, as well as the number of sulfur atoms and carbon atoms in aliphatic fragments. Subsequently, the largest resin and asphaltene molecules are sequentially transformed into densification products, the yield of which does not exceed 0.38 % by weight after 24 hours of aquathermolysis. After this, the molecular weight of the “newly formed” resin-asphaltene components, the number of aromatic and naphthenic rings, and the number of heteroatoms in their structure decrease.

Keywords: heavy oil, hydrothermal upgrading, aquathermolysis, resins, asphaltenes, structural group parameters.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: jiosephe@rambler.ru

Acknowledgements. This research was supported by the Russian Science Foundation grant № 25–23–00288, <https://rscf.ru/project/25–23–00288/>

Citation: Urazov Kh. Kh., Sviridenko Iu. A., Sviridenko N. N. Influence of Hydrothermal Conditions on Structural Transformations of Resins and Asphaltenes of Heavy oil of the Mayorovsky Field. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(3), 668–680. EDN: BRPBUV



Влияние условий гидротермального воздействия на структурные превращения смол и асфальтенов тяжелой нефти Майоровского месторождения

Х. Х. Уразов^{а, б}, Ю. А. Свириденко^а, Н. Н. Свириденко^а

*^аИнститут химии нефти Сибирского отделения РАН
Российская Федерация, Томск*

*^бТомский государственный университет
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. Изучены превращения смолисто-асфальтеновых компонентов продуктов крекинга тяжелой нефти в условиях, моделирующих внутрипластовое гидротермальное облагораживание. Установлено, что с ростом продолжительности и температуры процесса увеличивается глубина трансформации смол и асфальтенов. Присутствие воды при этом способствует замедлению реакций, приводящих к образованию побочных газообразных продуктов (снижение составляет до 44 % отн.) и, как результат, накоплению масел. Оптимальные условия рассматриваемого процесса достигаются при температуре 300 °С, продолжительности 24 часа и соотношении «вода: нефть» 3:7. Показано, что при указанных параметрах акватермолиза суммарное содержание высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов) снижается почти на 32 % отн. Закономерности изменения расчетных структурно-групповых характеристик усредненных молекул смол и асфальтенов свидетельствуют об интенсификации реакций конденсации. В частности, на их ускорение указывает укрупнение отдельных структурных блоков молекул смол и асфальтенов до 12 ч, включающее увеличение числа ароматических колец, а также числа атомов серы и атомов углерода в алифатических фрагментах. Далее наиболее крупные молекулы смол и асфальтенов последовательно трансформируются в продукты уплотнения, выход которых не превышает 0,38 % мас. после 24 ч акватермолиза, после чего молекулярная масса «новообразованных» смолисто-асфальтеновых компонентов, число ароматических и нафтеновых колец и число гетероатомов в их структуре снижаются.

Ключевые слова: тяжелая нефть, гидротермальное облагораживание, акватермолиз, смолы, асфальтены, структурно-групповые параметры.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25–23–00288, <https://rscf.ru/project/25–23–00288/>

Цитирование: Уразов Х. Х., Свириденко, Ю. А. Свириденко Н. Н. Влияние условий гидротермального воздействия на структурные превращения смол и асфальтенов тяжелой нефти Майоровского месторождения. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(3). С. 668–680. EDN: BRPBUV

Введение

Истощение запасов легких нефтей усилило зависимость всей нефтяной отрасли от тяжелых нефтей как от альтернативного источника углеводородного сырья. Однако эксплуатация таких нефтей осложняется ввиду их высоких вязкости и плотности, обусловленных большим содержанием смол и асфальтенов [1]. Применение традиционных методов добычи при разработке месторождений тяжелых нефтей оказывается малоэффективным, соответственно, внимание исследователей в настоящее время направлено на создание новых и совершенствование существующих «третичных» способов добычи такого углеводородного сырья – термических, химических и газовых [2–3]. Наиболее эффективными из них оказываются термические методы, а именно парогравитационный дренаж (SAGD) и циклическая паровая обработка, которые улучшают вязкостно-температурные характеристики нефти уже при температурах 200–300 °С, минимизируя образование кокса [4–6].

Для повышения эффективности паротепловой обработки часто используют катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Co, Fe и др.), способствующие снижению вязкости тяжелой нефти на 80 % за счет глубокой деструкции смол и асфальтенов и, как результат, образования легких углеводородов [7–11]. Соответственно, актуальной является разработка недорогих катализаторов акватермолиза, способных эффективно разрушать смолы и асфальтены без быстрой дезактивации, замедляя при этом коксообразование.

Исследование направленности трансформации смол и асфальтенов в подобных процессах необходимо для определения возможности и понимания «механизма» снижения вязкости и плотности тяжелого нефтяного сырья уже на этапе добычи. Цель работы – изучить влияние акватермолиза тяжелой нефти в условиях, моделирующих внутрипластовые, на состав продуктов облагораживания и структуру их высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов).

Экспериментальная часть

Материалы и методы исследования

Объект исследования – тяжелая нефть Майоровского месторождения (Самарская область) с высоким содержанием смол (29,0 % мас.), асфальтенов (12,0 % мас.) и серы ($S_{\text{общ}} = 5,50$ % мас.) (табл. 1). Перед исследованием нефть предварительно обезвоживали – остаточное содержание воды не превышает 0,15 % мас.

Крекинг тяжелой нефти проводили в закрытом реакторе объемом 12 см³ при температурах 250 и 300 °С и продолжительности процесса 6, 12 и 24 ч. Количество загружаемой нефти составляло 6 г. **Моделирование** паротепловой обработки (гидротермального облагораживания) тяжелой нефти включало ее акватермолиз в аналогичных приведенным выше условиям. Соотношение «вода: нефть» при этом составляло 3:7 [9]. Начальное давление в каждом эксперименте – 10 атм., среда – азот.

Таблица 1. Характеристика тяжелой нефти Майоровского месторождения

Table 1. Characteristics of heavy oil from the Mayorovskoye field

Показатель	Вещественный состав, % мас.			S _{общ} , % мас.	Фракционный состав, % мас.		
	Масла	Смолы	Асфальтены		НК–200 °С	200–360 °С	НК–360 °С
Значение	59,0	29,0	12,0	5,50	13,4	28,4	42,0

Материальный баланс крекинга оценивали по выходу газообразных, жидких и твердых продуктов. Под «твердыми продуктами» подразумеваются коксоподобные продукты уплотнения, нерастворимые в полярных органических растворителях (далее – кокс). Выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после дегазирования. Жидкие продукты извлекали декантацией, их остатки вымывали хлороформом. Массе кокса соответствует разница между массой реактора до эксперимента и после удаления жидких и газообразных продуктов. Для образцов, полученных при акватермолизе, отличным является этап извлечения жидких продуктов: после дегазирования реактора и его последующего взвешивания декантированную смесь жидких продуктов с водой помещали в пробирку и центрифугировали для разделения водонефтяной эмульсии. Масса измерялась с помощью аналитических весов AND HR-200 (Япония) 1-го класса точности с погрешностью 0,1 мг.

Определение вещественного состава подробно описано в работе [12]. Асфальтены из исходной нефти и жидких продуктов крекинга выделяли путем их разбавления 40-кратным избытком *n*-гексана и отстаиванием в течение 24 ч. Разделение полученных деасфальтенизатов на масла и смолы проводили в аппарате Сокслета на силикагеле АСК. Соотношение силикагель: образец = 25:1. Масла элюировали *n*-гексаном, смолы – смесью бензола и этанола (1:1 по объему).

Структурно-групповой анализ – средние структурные параметры молекул асфальтенов и смол рассчитывали с помощью эмпирических формул Брауна-Ландэ, представленных в работе [13]. Построение молекул проводилось по методике, разработанной в ИХН СО РАН [14, 15] с помощью программы ChemWin. Использование данных анализов элементного состава, средней молекулярной массы и протонной ядерной магнитно-резонансной спектроскопии позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул. Это распределение дает информацию о размере и структуре средних молекул, составе и количестве различных структурных групп. Элементный состав асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе *Vario EL Cube*. Предел обнаружения элемента – менее 0,01 % мас. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Молекулярные массы (ММ) измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе «Крион». Относительная ошибка определения молекулярных масс составляет не более 5,0 % отн.

Результаты и их обсуждение

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что при крекинге тяжелой нефти Майоровского месторождения при 250 °С в течение 6 ч расходуется не более 5 % мас. смол, за счет чего содержание асфальтенов и масел увеличивается на 0,93 и 1,20 % мас. соответственно. При удвоении продолжительности крекинга до 12 ч начинают разрушаться асфальтены – их коли-

Таблица 2. Материальный баланс крекинга и акватермолиза майоровской нефти

Table 2. Material balance of cracking and aquathermolysis of Mayorovskaya oil

Образец	Наличие воды	Выход продуктов, % мас.			Состав жидких продуктов, % мас.		
		Газ	Жидкость	Кокс	Масла	Смолы	Асфальтены
Исходная нефть	–	0	100	0	59,00	29,00	12,00
При 250 °С и различной продолжительности, ч							
6	–	2,48	97,42	<0,1	60,21	24,28	12,93
6	+	0,71	99,29	<0,1	62,49	26,13	10,67
12	–	2,62	97,38	<0,1	60,93	25,18	11,27
12	+	0,87	99,13	<0,1	67,16	21,70	10,27
24	–	2,89	97,11	<0,1	58,96	28,34	9,81
24	+	1,18	98,67	0,15	64,43	24,12	10,11
При 300 °С и различной продолжительности, ч							
6	–	2,60	97,30	<0,1	61,08	24,47	11,75
6	+	0,95	99,05	<0,1	58,64	29,35	11,06
12	–	3,00	96,91	<0,1	59,42	25,87	11,62
12	+	1,22	98,61	0,17	63,79	25,51	9,31
24	–	3,14	96,77	<0,1	59,24	26,44	11,09
24	+	1,76	97,86	0,38	69,95	19,47	8,44

чество уменьшается на 1,66 % мас. В результате возрастает содержание масел и смол (по сравнению с их содержанием в продуктах крекинга в течение 6 ч). После 24 ч крекинга содержание накопленных масел снижается почти на 2 % мас., асфальтенов – на 1,46 % мас., доля смол продолжает увеличиваться. Подобный результат свидетельствует о том, что при указанной продолжительности процесса ускоряются не только реакции деструкции, но и конденсация компонентов масел. Выход кокса во всех экспериментах не превышает 0,1 % мас., тогда как выход газа линейно увеличивается от 2,48 до 2,89 % мас., что указывает на превалирование реакций деструкции.

Добавление воды к нефти при крекинге при указанной температуре замедляет все протекающие превращения – и деструкцию высокомолекулярных компонентов по маршруту «асфальтены→смолы→масла→газ», в частности, последнюю стадию образования газообразных продуктов (выход газа снижается в 2,5–3,5 раза), и обратные реакции конденсации. Содержание масел достигает максимума (67,16 % мас.) после 12 ч акватермолиза, что на 8,16 % мас. больше, чем в исходной нефти, и на 6,23 % мас. выше, чем в эксперименте, выполненном в отсутствие воды. Также в указанной «точке» максимальной оказывается глубина превращения смол. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса в составе жидких продуктов за счет конденсации компонентов масел накапливаются «новообразованные» смолы. Выход асфальтенов при термообработке с водой от 6 до 24 ч линейно снижается с 10,67 до 10,11 % мас., однако эти значения оказываются выше, чем в отсутствие воды. Кокс начинает образовываться лишь после 24 ч акватермолиза (не более 0,15 % мас.). В интервале с 12 до 24 ч интенсифицируются реакции конденсации.

При повышении температуры крекинга тяжелой нефти с 250 до 300 °С (табл. 2) в течение 6 ч содержание смол снижается на 5,53 % мас., выход масел при этом увеличивается на 2,08 % мас., что близко по абсолютным значениям к результатам, полученным после 12 ч крекинга при меньшей температуре, т.е. схожая глубина трансформации компонентов достигается быстрее. При увеличении продолжительности до 12 и 24 ч содержание смол возрастает, тогда как масел, наоборот, уменьшается. Содержание асфальтенов при рассматриваемой температуре снижается на протяжении всего процесса: на 0,25 % после 6 ч и на 0,91 % мас. после 24 ч, однако при 250 °С их убыль оказывается выше. В то время как выход кокса с увеличением продолжительности крекинга до 24 ч практически не меняется, выход газа увеличивается примерно на 10 % отн. Представленный результат указывает на то, что при температуре процесса 300 °С, наряду с более глубокой деструкцией компонентов, наблюдается и ускорение реакций их конденсации.

Общие тенденции изменения материального баланса акватермолиза тяжелой нефти при повышении температуры с 250 до 300 °С сохраняются – замедляются и деструкция высокомолекулярных компонентов, и обратные реакции конденсации, однако содержание компонентов при этом с увеличением продолжительности изменяется линейно. Выход газообразных продуктов сообразно снижается в два-три раза, по сравнению с крекингом. Акватермолиз в течение 6 ч приводит к снижению содержания масел и повышению доли смол (по сравнению с исходной нефтью). С увеличением продолжительности процесса «новообразованные» смолы в составе жидких продуктов расходуются. После 24 ч такой обработки выход смол снижается на 9,5 % мас., тогда как масел – увеличивается более чем на 10 % мас. Всего за 24 ч акватермолиза при указанной температуре преобразуется порядка 32 % отн. высокомолекулярных компонентов – содержание смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) снижается с 41 до 28 % мас. с образованием около 11 % мас. масел и суммарно 2 % мас. газа и кокса. Содержание асфальтенов также линейно снижается на протяжении всего процесса (на 0,94 % после 6 ч акватермолиза и еще на 2,62 % мас. после 24 ч, достигая минимального значения). Однако при большей температуре процесса продукты уплотнения начинают образовываться уже после 12 ч – их выход составляет 0,17 % мас. при указанной продолжительности и удваивается после 24 ч обработки. Таким образом, при 300 °С наблюдается значительная трансформация САВ тяжелой нефти с образованием компонентов преимущественно масел, т.е. более интенсивно протекают реакции деструкции, однако после 12 ч ускоряются реакции конденсации.

Для определения основных направлений деструкции САВ при крекинге тяжелой нефти и оценки влияния воды на изменение их структурных характеристик был выполнен структурно-групповой анализ асфальтенов и смол, выделенных из исходной нефти и продуктов ее крекинга при 300 °С в различных условиях – с водой и без (табл. 3).

Усредненная молекула смол исходной нефти характеризуется молекулярной массой (ММ) 681 а.е.м., состоит преимущественно из одного структурного блока и содержит в совокупности 6,7 колец – 3,6 ароматических и 3,1 нафтеновых. Средний состав молекул рассматриваемых смол определяется формулой $C_{45,0}H_{64,0}N_{0,5}S_{1,5}O_{1,3}$. Отношение атомов водорода к атомам углерода (H/C) составляет 1,42.

После крекинга в течение 6 ч в составе смол накапливаются крупные молекулы, образованные в результате конденсации компонентов масел, с одной стороны, и частичной деструкции

Таблица 3. Структурно-групповые параметры молекул смол продуктов крекинга и акватермолиза (температура процессов 300 °С)

Table 3. Structural-group parameters of resin molecules of cracking and aquathermolysis products (process temperature 300 °C)

Параметр	Смолы						
	Исходная нефть	без H ₂ O			с H ₂ O		
		6 ч	12 ч	24 ч	6 ч	12 ч	24 ч
ММ, а.е.м.	681	801	780	770	825	766	714
H/C	1,42	1,47	1,45	1,40	1,44	1,37	1,43
m _a	1,3	1,9	1,4	1,2	1,5	1,1	1,3
f _a	32,4	30,4	31,4	34,2	32,6	35,9	33,2
n	4,93	3,76	4,43	4,46	4,59	4,66	4,57
Число атомов в средней молекуле							
H	64,0	78,7	75,6	71,7	80,1	69,8	67,0
C	45,0	53,6	52,3	51,3	55,7	51,0	46,9
N	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5
S	1,5	1,7	1,8	1,8	1,9	1,8	1,6
O	1,3	1,0	0,7	1,1	0,4	1,0	1,6
Число колец							
K _o	6,7	7,1	7,3	7,7	7,6	8,0	6,6
K _a	3,6	2,2	3,2	3,9	3,5	4,5	3,2
K _n	3,1	4,9	4,0	3,8	4,1	3,5	3,4
Число атомов углерода разного типа в средней молекуле							
C _a	14,6	14,3	16,4	17,5	18,2	18,3	15,6
C _n	12,4	21,9	16,2	15,2	16,4	14,0	13,7
C _n	18,1	17,5	19,7	18,6	21,2	18,7	17,6

Примечание: ММ – молекулярная масса; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; f_a – фактор ароматичности; n – средняя длина алифатических фрагментов; C, H, N, S, O – число атомов соответствующего элемента; K_o, K_a, K_n – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; C_a, C_n, C_n – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах усредненных молекул.

асфальтенов – с другой. Этому соответствует увеличение молекулярной массы (на 120 а.е.м.) и блочности (с 1,3 до 1,9) усредненных молекул, а также числа колец в них. Далее с изменением продолжительности процесса ММ рассматриваемых молекул снижается до 801 а.е.м. после 12 ч и до 770 а.е.м. после 24 ч. При этом с увеличением продолжительности процесса молекулы новообразованных смол становятся все более сконденсированными, на что указывают возрастание фактора ароматичности с 30,4 до 34,2 и отношения K_a/K_n с 0,45 до 1,03, а также снижение их блочности с 1,9 до 1,2.

Добавление воды к нефти при крекинге в течение 6 ч способствует образованию смол с большей молекулярной массой, чем в ее отсутствие, а при дальнейшем увеличении продолжительности процесса значение ММ оказывается, наоборот, ниже. Отмечается, что усредненные молекулы смол продуктов акватермолиза в течение 12 ч состава C_{51,0}H_{69,8}N_{0,6}S_{1,8}O_{1,0} являются наиболее сконденсированными, так как среди всех исследуемых смол характеризуются минимальными значениями числа структурных блоков m_a и отношения H/C и максимальными

ми – f_a и K_a/K_n . После акватермолиза в течение 24 ч в структуре образующихся смол снижается общее число колец, число ароматических колец и фактор ароматичности.

Сопутствующие описанным выше преобразованиям изменения усредненных структурных блоков молекул смол, наблюдающиеся при крекинге и при акватермолизе тяжелой нефти, представлены на рис. 1. Стоит отметить, что данные структуры являются гипотетическими и построены на основе расчетных данных.

Структурный блок усредненной молекулы исходных смол включает 34,6 атомов углерода, из которых 13,9 приходится на алифатические фрагменты со средней длиной 4,93. Каждый такой блок при этом включает по атому кислорода, 1,15 атома серы и 0,38 атома азота. Сообразно с возрастанием сконденсированности молекул новообразованных смол с увеличением продолжительности крекинга все более крупными и сконденсированными становятся и их отдельные структурные блоки. При этом возрастает число атомов углерода, приходящихся на структурный блок, а также отношение K_a/K_n . Число атомов серы при этом по абсолютному значению увеличивается, однако относительно снижения молекулярной массы молекул в целом подобное изменение может указывать на то, что серосодержащие фрагменты трансформации не подвергаются. Приведенные закономерности указывают на то, что формирование вторичных смол происходит за счет отрыва структурных блоков и конденсации фрагментов внутри сохранившихся структурных блоков, приводящей к их укрупнению. Алифатическое обрамление при этом практически не меняется.

Характеристики структурных блоков усредненных молекул смол продуктов акватермолиза с увеличением продолжительности процесса также меняются нелинейно. Добавление воды при крекинге в течение 6 и 12 ч способствует образованию меньшего количества смол, состоящих при этом из все меньшего числа более крупных структурных блоков – выше оказываются молекулярная масса, число колец (и ароматических, и нафтеновых) и фактор ароматичности.

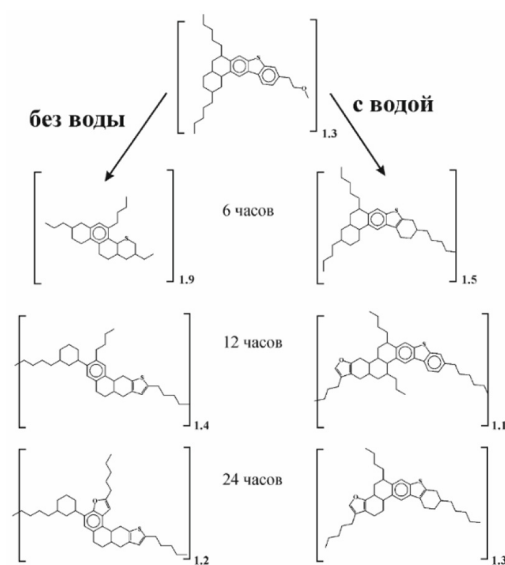


Рис. 1. Изменение средних структурных блоков смол при крекинге и при акватермолизе

Fig 1. Changes in the average structural blocks of resins during cracking and aquathermolysis

Большим также оказывается остаточное число гетероатомов, приходящихся на один структурный блок. После 24 ч такой обработки структурный блок смол содержит в среднем 36,1 атомов углерода, что на 1,5 больше по сравнению с исходной молекулой, но на 6 атомов меньше, чем при крекинге. Использование воды при указанной продолжительности способствует снижению числа колец в структуре блока, в частности, меньшим оказывается число ароматических колец (на одно), по сравнению с процессом в ее отсутствие. Однако отношение K_a/K_n при этом оказывается лишь немногим меньше. На каждый такой структурный блок приходится по 1,23 атома серы и кислорода, т.е. содержание последних возрастает практически на четверть (с 0,92 до 1,23).

Согласно полученным данным, средняя молекула асфальтенов исходной нефти характеризуется молекулярной массой 2806 а.е.м. и состоит из четырех структурных блоков, содержащих в совокупности 34,5 цикла – 20,5 ароматических и 14,0 нафтеновых (табл. 4). Усред-

Таблица 4. Структурно-групповой анализ асфальтенов продуктов крекинга и акватермолиза (температура процессов 300 °C)

Table 4. Structural group analysis of asphaltene from cracking and aquathermolysis products (process temperature 300 °C)

Параметр	Асфальтены						
	Исходная нефть	без H ₂ O			с H ₂ O		
		6 ч	12 ч	24 ч	6 ч	12 ч	24 ч
ММ, а.е.м.	2806	1755	1094	1503	1809	2131	1764
H/C	1,17	1,15	1,15	1,11	1,17	1,13	1,15
m _a	4,3	2,4	1,5	1,9	2,8	2,9	2,6
f _a	47,1	47,9	47,7	49,5	47,5	49,4	48,5
n	3,52	3,56	3,60	3,59	3,62	3,69	3,72
Число атомов в средней молекуле							
H	218,0	130,0	82,2	108,7	139,3	158,1	134,2
C	186,4	113,5	71,2	97,6	119,1	140,4	116,5
N	4,3	2,6	1,6	2,3	2,6	3,1	2,6
S	7,4	4,4	2,8	3,8	4,6	5,6	4,6
O	3,4	5,3	2,9	4,3	3,9	4,0	3,1
Число колец							
K _o	34,5	22,3	14,2	20,2	22,2	27,7	22,1
K _a	20,5	14,0	9,0	19,3	13,6	18,0	14,0
K _n	14,0	8,3	5,2	6,9	8,6	9,7	8,1
Число атомов углерода разного типа в средней молекуле							
C _a	87,7	54,4	34,0	48,3	56,5	69,4	56,4
C _n	56,1	33,2	20,7	27,5	34,6	38,5	32,3
C _п	42,6	25,9	16,6	21,8	28,0	32,5	27,7

Примечание: ММ – молекулярная масса; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; f_a – фактор ароматичности; n – средняя длина алифатических фрагментов; C, H, N, S, O – число атомов соответствующего элемента; K_o, K_a, K_n – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; C_a, C_n, C_п – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах усредненных молекул.

ненный состав таких молекул описывается формулой $C_{186,4}H_{218,0}N_{4,3}S_{7,4}O_{3,4}$. После 6 ч крекинга снижаются ММ усредненных молекул (на 1051 а.е.м.), число структурных блоков (с 4,3 до 2,4) и атомное отношение Н/С.

При крекинге в течение 12 ч молекула асфальтенов претерпевает наиболее глубокую трансформацию – ММ снижается почти в 3 раза до 1094 а.е.м. Молекулы становятся одно- либо двух-блочными и характеризуются усредненным составом $C_{71,2}H_{82,2}N_{1,6}S_{2,8}O_{2,9}$. Однако их ароматичность и число атомов углерода в алифатических фрагментах с увеличением продолжительности практически не изменяется. После крекинга при продолжительности 24 ч наблюдается укрупнение молекул асфальтенов: ММ увеличивается до 1503 а.е.м., число структурных блоков – на 0,4, а количество ароматических колец, приходящихся на один блок, – на 4,2. Средний состав таких молекул $C_{108,7}H_{97,6}N_{2,3}S_{3,8}O_{4,3}$. Подобное изменение структурных характеристик асфальтенов согласуется с высказанным выше предположением о том, что в указанном интервале ускоряются реакции конденсации, т.е. образование вторичных асфальтеновых молекул протекает преимущественно за счет «уплотнения» высококонденсированных ароматических фрагментов.

Как уже отмечалось ранее, акватермолиз при 300 °С наиболее эффективно способствует снижению остаточного содержания асфальтенов в жидких продуктах. Совокупные данные табл. 2 и 4, а именно возрастающие до 12 ч значения ММ, отношение Н/С и количество структурных блоков в структуре асфальтенов, а также образование в указанном интервале до 0,17 % мас. кокса, позволяют предполагать, что с увеличением продолжительности акватермолиза интенсифицируются в первую очередь реакции конденсации (маршрут «масла→смолы→асфальтены→кокс»). Далее в интервале 12–24 ч наиболее крупные молекулы расходуются как в результате ускорения реакций конденсации, преобразовываясь в кокс, выход которого увеличивается с 0,17 до 0,38 % мас., так и за счет ускорения реакций деструкции с образованием компонентов меньшей молекулярной массы. ММ оставшихся в составе жидких продуктов усредненных молекул вторичных асфальтенов, число структурных блоков и число колец в них характеризуются меньшими значениями. Молекулы асфальтенов, выделенных из продуктов акватермолиза тяжелой нефти в течение 24 ч, характеризуются формулой $C_{116,5}H_{134,2}N_{2,6}S_{4,6}O_{3,1}$ и содержат до трех структурных блоков.

Изменение состава построенных на основе расчетных данных усредненных структурных блоков гипотетических молекул асфальтенов продуктов крекинга и акватермолиза тяжелой нефти с увеличением продолжительности процесса представлено на рис. 2.

Усредненный структурный блок исходных асфальтенов включает около 43 атомов углерода, 0,8 атомов кислорода, 1,7 атома серы и 1 атом азота. При этом количество атомов углерода в алифатических фрагментах, приходящихся на структурный блок, составляет 9,9, а их средняя длина – 3,52. После 6 ч крекинга средний структурный блок содержит на 4 атома углерода больше ввиду увеличения числа атомов углерода в алифатических фрагментах (с 9,9 до 10,8). Кроме того, в каждом структурном блоке возрастает и число атомов серы (на 1,4). Нафтоароматическое ядро усредненной молекулы (содержание колец, приходящихся на один структурный блок) увеличивается с 8,0 до 9,3 за счет добавления ароматического кольца. Соответственно, возрастает и отношение K_a/K_n . При увеличении продолжительности процесса указанные закономерности сохраняются – нафтоароматическое ядро среднего структурного блока продолжает укрупняться за счет увеличения числа ароматических колец.

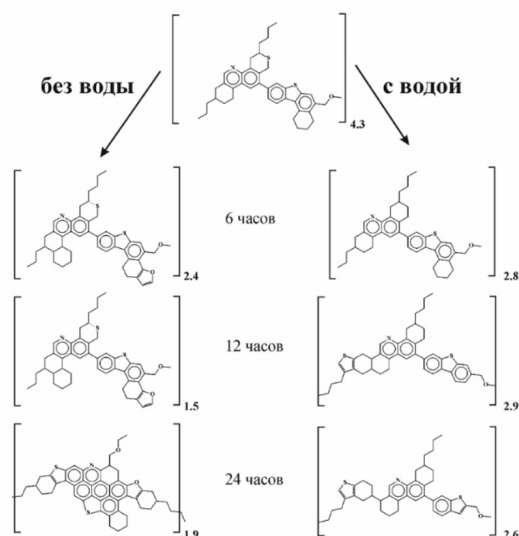


Рис. 2. Изменение средних структурных блоков асфальтенов при крекинге и при акватермолизе

Fig. 2. Changes in the average structural blocks of asphaltenes during cracking and aquathermolysis

Характеристики структурных блоков молекул асфальтенов продуктов акватермолиза, как и соответствующих смол, меняются нелинейно, что, как уже отмечалось, обусловлено коксообразованием. До 12 ч такой обработки отдельные структурные блоки укрупняются: возрастают их молекулярная масса, число ароматических колец в составе и количество гетероатомов. Далее после трансформации отдельных наиболее крупных молекул в продукты уплотнения в системе остается все меньшее количество асфальтенов, состоящих из структурных блоков меньшей ММ и содержащих меньшее число ароматических колец.

Число атомов углерода в среднем блоке асфальтенов продуктов акватермолиза в течение 24 ч выше на один-два атома относительно молекул асфальтенов, выделенных из исходной нефти, но на шесть меньше, чем в асфальтенах продуктов крекинга. В данной молекуле число колец, приходящихся на один структурный блок, выше, по сравнению с исходными асфальтенами. Однако относительно асфальтенов продуктов крекинга данный показатель оказывается ниже (на два кольца). Те же закономерности прослеживаются и в изменении числа гетероатомов, приходящихся на усредненный структурный блок. Таким образом, указанные асфальтены представляют собой высокоароматизированные структуры, что является результатом протекания реакций ароматизации и циклизации.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных установлены оптимальные параметры акватермолиза, способствующие наиболее глубокой трансформации смолисто-асфальтеновых компонентов, а именно – продолжительность процесса 24 ч и температура 300 °С. Убыль смол и асфальтенов составила 32,7 и 29,7 % отн. соответственно. При этом совокупные потери, обусловленные газо- и коксообразованием, снижаются на 44 % отн. по сравнению с экспериментами в отсутствие воды. Добавление

воды при крекинге способствует образованию меньшего количества смол, состоящих из меньшего числа более крупных структурных блоков, чем в ее отсутствие. При этом асфальтены также образуются в меньших количествах, однако их молекулы представляют собой, наоборот, более крупные структуры, состоящие из большего числа крупных структурных блоков. Подобные изменения свидетельствуют о том, что в присутствии воды замедляются последние стадии реакций деструкций, протекающие по маршруту «асфальтены→смолы→масла→газ», а также интенсифицируются реакции конденсации, в частности, стадии «смолы→асфальтены→кокс».

Список литературы / References

- [1] ОПЕК. 2023 World Oil Outlook 2045. *Organization of the Petroleum Exporting countries*, 2023. 300 p.
- [2] IEA (2023), *World Energy Outlook 2023*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/worldenergy-outlook-2023>, Licence: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A).
- [3] Morelos-Santos O., Reyes de la Torre A. I., Melo-Banda J. A., Schacht-Hernández, P., Portales-Martínez B., Soto-Escalante I., José-Yacamán M. A novel direct method in one-step for catalytic heavy crude oil upgrading using iron oxide nanoparticles. *Catalysis Today*. 2022, 392–393, 60–71.
- [4] Li Y., Wang Z., Hu Z., Xu B., Li Y., Pu W., Zhao J. A review of in situ upgrading technology for heavy crude oil. *Petroleum*. 2021, 7(2), 117–122.
- [5] Shi H., Ran L., Ancheyta J. In-situ upgrading of heavy crude oils inspired by ex-situ petroleum refining processes. *Fuel*. 2024, 365, 131113.
- [6] Mukhamatdinov I. I., Sitdikova G. Kh., Affane B., Mukhamatdinova R. E., Vakhin A. V. Investigating the catalytic effect of rock minerals during the aquathermolysis process of heavy oil in the presence of oil-soluble catalyst precursors. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2024, 179, 106490.
- [7] Mukhamatdinov I. I., Saif S. M. A., Ali M. O. N., Mukhamatdinova R. E., Affane B., Vakhin A. V., Tsvetkov S. V., Protsenko A. N., Volkov D. A. Development of a catalyst based on metal tallates for intensification of heavy oil production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2025, 189, 107058.
- [8] Mukhamatdinov I. I., Khaidarova A. R., Mukhamatdinova R. E., Affane B., Vakhin A. V. Development of a catalyst based on mixed iron oxides for intensification the production of heavy hydrocarbon feedstocks. *Fuel*. 2022, 312, 123005.
- [9] Al-Muntaser A. A., Varfolomeev M. A., Suwaid M. A., Saleh M. M., Djimasbe R., Yuan C., Ancheyta J. Effect of decalin as hydrogen-donor for in-situ upgrading of heavy crude oil in presence of nickel-based catalyst. *Fuel*. 2022, 313, 122652.
- [10] Suwaid M. A., Varfolomeev M. A., Al-Muntaser A. A., Yuan C., Starshinova V. L., Zinnatullin A., Vagizov F. G., Rakhmatullin I. Z., Emelianov D. A., Chemodanov A. E. In-situ catalytic upgrading of heavy oil using oil-soluble transition metal based catalysts. *Fuel*. 2020, 281, 118753.
- [11] Urazov K. K., Sviridenko N. N., Mozhayskaya M. V., Chebodaeva V. V., Grabchenko M. V. In-situ prepared dispersed Co and Ni catalysts for heavy oil upgrading: effect of Ni, Co, and acetone on product composition. *Petroleum Science and Technology*. 2025, 43, 1200–1215.
- [12] Sviridenko N. N., Golovko A. K., Kirik N. P., Anshitz A. G. Upgrading of heavy crude oil by thermal and catalytic cracking in the presence of NiCr/WC catalyst. *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2020, 112, 97–105.

- [13] Urazov Kh., Sviridenko N.N. Influence of in situ formed nickel- and cobalt-containing catalysts on the mechanism of conversion of heavy oil asphaltenes. *Solid Fuel Chemistry*. 2023, 57(1), 76–81.
- [14] Patrakov Yu.F., Kamyanov V.F., Fedyaeva O.N. A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal. *Fuel*. 2005, 84, 189–199.
- [15] Korneev D.S., Pevneva G. S., Golovko A. K. Changes in the composition of residual fractions and structure of asphaltene molecules during atmospheric-vacuum distillation of heavy oil. *Chemistry for Sustainable Development*. 2019, 27(5), 483–488.