

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
ХИМИЯ**

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2025

№ 38

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2025

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

В.В. Ап (Томский политехнический университет, Томск); **А.В. Восмериков** (Томский государственный университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.М. Гурьев** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Московский государственный строительный университет, Москва); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Д.Е. Кульбакин** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Н.В. Литвяков** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Сталько** (Томский политехнический университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.В. Чердынцева** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Г. Чурина** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурzin** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **А.С. Киязев** (Томский государственный университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Танинаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слижов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 14.10.2025 г. Формат 70x108^{1/16}. Печ. л. 8,9. Усл. печ. л. 11,5. Тираж 50 экз. Заказ № 6491.

Цена свободная. Дата выхода в свет 10.11.2025 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.V. Vosmerikov** (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.M. Guryev** (Siberian State Medical University); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Moscow State University of Civil Engineering, Moscow); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Stanko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchychak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **N.V. Cherdynseva** (Tomsk State University, Tomsk); **E.G. Churina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **A.S. Knyazev** (Tomsk State University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk).

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 14.10.2025. Format 70x108^{1/16}. Printed sheets 8,9. Conventional printed sheets 11,5. Circulation – 50 copies. Order N 6491.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Ержанова Н.С., Кузьмина Р.И. Исследование кинетики и механизма реакции процесса пиролиза карбонатного бурового шлама на основе нефти	6
Кинсфатор А.О., Соколов С.А., Шелковников В.В. Определение тирозина методом инверсионной вольтамперометрии, на электродах, модифицированных EuHCF	17
Чубенко Я.Б., Гузеев В.В., Молоков П.Б., Муслимова А.В. Применение целлюлозосодержащего композиционного материала для извлечения вольфрама из кислых растворов	31
Цокова Т.Н., Котлова Л.И. Определение массы компонента в дозированных лекарственных формах методом дифференцирования УФ-спектров поглощения полиномами Чебышева	45
Кузьмина Е.В., Гайфуллина Э.Р., Шакирова Н.В., Юсупова А.Р., Ахметшин Б.С., Колосницаин В.С. Углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии. Исследования структуры методом рентгенофазового анализа	57
Гнатовская В.В., Куриленко Д.Т., Осколкова О.Н., Выливок Е.А., Хомутова Е.В., Ларин А.А., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Наймушина Д.Е. Получение 3D графеновых материалов и изучение их сорбционных свойств	70
Богданов А.В., Мельникова А.Я., Пономарев Е.Е., Валиуллина З.А., Самородов А.В. Синтез, антиагрегационные и антикоагуляционные свойства некоторых производных 1-бензилизатина	86
Богданов А.В., Мельникова А.Я., Кузнецова Е.В., Салимова К.А., Иванова А.А., Самородов А.В. Четвертичные аммониевые гидразоны на основе 1-(пиридин-3-илметил)индолин-2,3-диона: синтез, особенности реакционной способности, антиагрегационная и антикоагуляционная активность	97
Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Янюк А.Е. Синергетический подход к управлению старением живых организмов	109
Гузеев В.В. Вероятностный метод определения скорости химической реакции	120
Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В. Ag-содержащие катализаторы окисления CO на основе CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SBA-15	132

CONTENTS

Yerzhanova N.S., Kuzmina R.I. Research of the kinetic and reaction mechanism of the pyrolysis process of oil-based carbonate drill sludge	6
Kinsfator A.O., Sokolov S.A., Shelkovnikov V.V. Determination of tyrosine by stripping voltammetry on electrodes modified with EuHCF	17
Chubenko I.B., Guzeev V.V., Molokov P.B., Muslimova A.V. Application of a cellulose-containing composite material for tungsten extraction from acidic solutions	31
Tsokova T.N., Kotlova L.I. Determination of component mass in dosage forms by differentiation of UV absorption spectra by Chebyshev polynomials	45
Kuzmina E.V., Gaifullina E.R., Shakirova N.V., Yusupova A.R., Akhmetshin B.S., Kolosnitsyn V.S. Carbon materials for electrochemical energy storage devices. Studies of structure by x-ray diffraction	57
Gnatovskaya V.V., Kurilenko D.T., Oskolkova O.N., Vylivok E.A., Khomutova E.V., Larin A.A., Volkova G.K., Glazunova V.A., Naimushina D.E. Preparation 3D graphene materials and studying their sorption properties	70
Bogdanov A.V., Melnikova A.Ya., Ponomarev E.E., Valiullina Z.A., Samorodov A.V. Synthesis, antiaggregation and anticoagulation properties of some 1-benzylisatin derivatives	86
Bogdanov A.V., Melnikova A.Ya., Kuznetsova E.V., Salimova K.A., Ivanova A.A., Samorodov A.V. Quaternary ammonium hydrazones based on 1-(pyridin-3-ylmethyl)indoline-2,3-dione: synthesis, reactivity features, antiaggregation and anticoagulation activity	97
Otmakhov V.I., Sarkisov Yu.S., Yanyuk A.E. Synergetic approach to the management of living organisms aging	109
Guzeev V.V. Probabilistic method for determining the rate of a chemical reaction	120
Mikheeva N.N., Mamontov G.V. Ag-containing catalysts for CO oxidation based on CeO ₂ -Fe ₂ O ₃ @SBA-15	132

Научная статья
УДК 544.431.2:665.642'17
doi: 10.17223/24135542/38/1

Исследование кинетики и механизма реакции процесса пиролиза карбонатного бурового шлама на основе нефти

Нургуль Сандибаевна Ержанова¹, Раиса Ивановна Кузьмина²

^{1, 2} Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

¹ nurgul.yerzhanova@mail.ru

² kuzmina@mail.ru

Аннотация. Исследованы физико-химические параметры пиролиза бурового шлама. Пиролиз карбонатного бурового шлама (КБШ) на нефтяной основе изучали с помощью термогравиметрического анализатора и вакуумной трубчатой печи, основной интервал температур реакций составил 350–550°C. Используя данные процесса пиролиза, рассчитаны средние энергии активации четырьмя безмодельными методами. Выявлено, что пиролиз представляет собой многостадийный процесс, состоящий минимум из трех стадий. С помощью метода Фридмана установлено, что начало процесса деструкции КБШ протекает в диффузационной области. Определены значения кинетических параметров Аррениуса в зависимости от остаточной массы образца. Полученные значения параметров использованы в качестве исходных данных для определения кинетической модели методом нелинейной регрессии. Результаты данного исследования дали величины 185,5, 184,16, 166,17 и 176,03 кДж/моль. Механизм реакции пиролиза КБШ предсказан методом Криадо (Z-masterplot). Метод Z-masterplot используется для определения механизма реакции сложного сырья, в данной работе – карбонатного бурового шлама на нефтяной основе. Наиболее подходящую модель механизма реакции можно получить, сравнив результаты предполагаемой кинетической модели с экспериментальными данными. Установлено, что высокая скорость нагревания помогает предсказать механизм реакции, но не может быть описана единой моделью реакции. Помимо этого, определен процесс трансформации модели пиролиза КБШ при различных скоростях нагрева. Установлено, что механизм реакции КБШ очень сложен при более низких скоростях нагрева. Анализ кинетики и механизма реакции пиролиза бурового шлама требуется для оптимизации параметров процесса, а также для повышения выхода извлеченного минерального масла. Данное исследование может улучшить эффект использования ресурсов пиролиза КБШ, который имеет большое значение для экологически безопасной разработки газоконденсатного производства.

Ключевые слова: буровой шлам, пиролиз, кинетика, механизм реакции, энергия активации

Для цитирования: Ержанова Н.С., Кузьмина Р.И. Исследование кинетики и механизма реакции процесса пиролиза карбонатного бурового шлама на основе нефти // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 6–16. doi: 10.17223/24135542/38/1

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/1

Research of the kinetic and reaction mechanism of the pyrolysis process of oil-based carbonate drill sludge

Nurgul S. Yerzhanova¹, Raisa I. Kuzmina²

^{1,2} Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky,

Saratov, Russian Federation

¹ nurgul.yerzhanova@mail.ru

² kuzmina@mail.ru

Abstract. This article studies the physicochemical parameters of drill cuttings pyrolysis. The pyrolysis of petroleum-based carbonate drill cuttings (CDC) was studied using a thermogravimetric analyzer and a vacuum tube furnace, and the main reaction temperature range is 350–550°C. Using data from the pyrolysis process, the average activation energies were calculated using four model-free methods. Using model-free analysis methods, it was revealed that pyrolysis is a multi-stage process that consists of at least three stages. Using the Friedman method, it was established that the beginning of the process of destruction of CDC occurs in the diffusion region. The values of the Arrhenius kinetic parameters were determined depending on the residual mass of the sample. The obtained parameter values were used as initial data to determine the kinetic model using the nonlinear regression method. The results of this study were 185,5 kJ/mol, 184,16 kJ/mol, 166,17 kJ/mol and 176,03 kJ/mol. The reaction mechanism of CDC pyrolysis was predicted by the Criado method (Z-masterplot). The Z-masterplot method is used to determine the reaction mechanism of the complex feedstock in this work, oil-based carbonate drill cuttings. The most appropriate model of the reaction mechanism can be obtained by comparing the results of the proposed kinetic model with experimental data. It has been found that high heating rates help predict the reaction mechanism, but cannot be described by a single reaction model. The process of transformation of the CDC pyrolysis model at different heating rates was also determined. It has been established that the reaction mechanism of CDC is very complex at lower heating rates.

Keywords: drill sludge, pyrolysis, kinetic, reaction mechanism, activation energy

For citation: Yerzhanova, N.S., Kuzmina, R.I. Research of the kinetic and reaction mechanism of the pyrolysis process of oil-based carbonate drill sludge. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 6–16. doi: 10.17223/24135542/38/1

Введение

Существует множество методов обработки и использования ресурсов карбонатного бурового шлама (КБШ), включая компостирование, микроволновое нагревание, экстракцию растворителем и пиролиз [1]. Однако из-за низкой эффективности переработки, сложности процесса, высокой стоимости, низкой нефтеотдачи и возможности вторичного загрязнения он не получил коммерческого развития. Пиролизная обработка карбонатного бурового шлама имеет преимущества значительной безвредности, высокого использования

ресурсов, меньшего загрязнения воздуха и стабильной работы [2, 3]. Однако исследований кинетических параметров и механизма реакции КБШ мало.

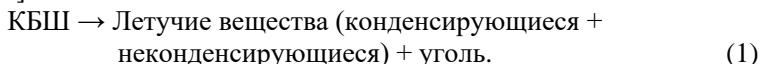
Оценка кинетических параметров и механизма реакции пиролиза имеет решающее значение для оптимизации параметров процесса, расширения масштабов производства и проектирования систем реакции пиролиза [4]. Для изучения процесса пиролиза различных буровых шламов лучше всего подходят методы термогравиметрического анализа (ТГА) [5]. КБШ состоят из различных компонентов, процесс пиролиза сложный, а энергия активации существенно меняется на протяжении всего процесса. Безмодельный метод (метод изопреобразования) обычно используется для оценки кинетических параметров, таких как энергия активации, и его самое большое преимущество – отсутствие риска выбора неправильной динамической модели и обнаружения необоснованных динамических параметров [6]. Метод Z-masterplot можно использовать для прогнозирования механизма реакции сложного сырья, а наиболее подходящую модель механизма реакции можно получить путем сравнения предполагаемой кинетической модели с экспериментальными данными [7]. Хотя многие исследователи изучали кинетику, термодинамические параметры и механизмы реакций процессов пиролиза нефешламов, буровых шламов и скорлупы кокосовых орехов, о пиролизе КБШ было сообщено лишь в нескольких исследованиях [8, 9].

Методы исследования

КБШ, использованные в данном исследовании, были получены из разведочной скважины газоконденсатного производства Западно-Казахстанской области.

Кинетическая теория

Из-за сложного состава отходов КБШ сложно описать весь процесс реакции через одну или несколько реакций в процессе пиролиза. Поэтому невозможно предсказать точный механизм реакции. В общем твердофазную реакцию пиролиза обычных твердых отходов можно описать следующей формулой [10]:



Константа скорости реакции (k) согласно уравнению Аррениуса определяется как

$$k = Ae^{-(E/RT)}, \quad (2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, мин^{-1} , E – энергия активации реакции, Дж/моль , R – универсальная газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, T – термодинамическая температура, К .

Полиномиальные скорости реакций (da/dt) твердых топлив при пиролизе можно определить следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции, T – абсолютная температура, $f(\alpha)$ – функция механизма реакции, а α – скорость конверсии.

Объединив уравнения (2) и (3), мы получаем, что уравнение скорости реакции можно записать в виде:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-(E/RT)} f(\alpha). \quad (4)$$

В термогравиметрическом анализе значение константы скорости нагрева можно выразить как

$$\beta = \frac{dT}{dt}. \quad (5)$$

Функциональные формы $f(\alpha)$, представляющие различные механизмы реакции, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Различные кинетические модели кинетики твердого тела

Модель реакции	Код	$f(\alpha)$	Модель реакции	Код	$f(\alpha)$	
Диффузионные модели						
Одномерная диффузия		$(2\alpha)^{-1}$	Закон силы	P2/3		
Двумерная диффузия (модель Валенси)		$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$		P2	$2\alpha^{1/2}$	
Трехмерная диффузия (модель Джандера)		$\frac{3}{2}(1-\alpha^{2/3})\left[1-\left(1-\alpha^{1/3}\right)\right]^{-1}$		P3	$3\alpha^{2/3}$	
Трехмерная диффузия (модель Джинстлинга)		$\frac{3}{2}(1-\alpha^{2/3})\left[1-\left(1-\alpha^{1/3}\right)\right]^{-1}$		P4	$4\alpha^{3/4}$	
Сигмоидальные уравнения скорости						
Праут–Томкинс	F1	$\alpha(1-\alpha)$	Аврами–Ерофеев	A1	$\frac{3}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	
Геометрические модели сжатия				A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	
Сжимающийся цилиндр	F2	$2(1-\alpha)^{1/2}$		A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	
	F3	$2(1-\alpha)^{2/3}$		A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	
Модели нуклеации или роста						
Случайное зарождение	F4	$(1-\alpha)^2$	Первый порядок	R1	$(1-\alpha)$	
	F5	$(1-\alpha)^{3/2}$	Второй порядок	R2	$(1-\alpha)^2$	
Безмодельные методы (изоконверсионные модели)			Третий порядок	R3	$(1-\alpha)^3$	
			Полуторный порядок	R6	$(1-\alpha)^{3/2}$	

Безмодельные методы (изоконверсионные модели)

В настоящей статье для кинетического анализа используются безмодельные методы Фридмана (МФ), Флинна–Уолла–Одзавы (ФУО), Киссинджера–Акахиро–Суносе (КАС) и метод Старинка, имеющие следующие математические выражения [11].

Метод Фридмана (МФ):

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln [A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}. \quad (6)$$

Метод ФУО:

$$\ln \beta_i = \ln \left[\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)} \right] - 5,331 - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}. \quad (7)$$

Метод КАС:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} \right) = \ln \left[\frac{RA_\alpha}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}. \quad (8)$$

Метод Старинка:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1,92}} \right) = \ln \left[\frac{AR}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - 1,0008 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}. \quad (9)$$

Четыре безмодельных метода широко используются для расчета кинетических параметров благодаря своей простоте и не требуют выбора кинетических моделей. Все четыре безмодельных метода, использованные в данной работе, являются линейными, и только метод МФ можно использовать в случае нелинейного изменения скорости нагрева. Результаты энергии активации, измеренные методами МФ и Старинка, могут быть более точными. Однако при использовании метода МФ для преобразования данных требуется производная, что приводит к численной нестабильности и чувствительности к шуму. Относительная погрешность методов ФУО и КАС велика. Они получены в предположении, что энергия активации постоянна в ходе процесса реакции, и оба используют упрощенные приближения температурного интеграла.

Определение механизма реакции

Чтобы легко и быстро проанализировать механизм реакции термического разложения твердого вещества на основе данных, Криадо разработал простой графический метод (*Z*-основной график), который можно описать уравнением

$$\frac{Z_\alpha}{Z_{0,5}} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0,5)g(0,5)} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0,5}} \right)^2 \left[\frac{(d\alpha/dT)_\alpha}{(d\alpha/dT)_{0,5}} \right]. \quad (10)$$

Механизм реакции был предсказан путем сравнения графика *Z*-master экспериментальных значений с теоретическим графиком [12].

Путем сравнения теоретической и экспериментальной кривых была выбрана наиболее подходящая теоретическая кривая в качестве механизма реакции.

Метод *Z*-основного графика может предоставить подходящую модель для многофазных реакций, позволяя быстро выбрать один механизм или группу механизмов, уменьшая нагрузку на кинетический анализ. Однако в процессе расчета необходимо использовать производную для преобразования данных, что может привести к теоретическим ошибкам.

Результаты и обсуждение

Кинетический анализ и оценка энергии активации

На этапе разделения процесса пиролиза КБШ коэффициенты конверсии находились в диапазоне от 0,1 до 0,9, а для оценки энергии активации (E_a) использовалось четыре метода изоконверсии (МФ, ФУО, КАС и Старинка); результат показан на рис. 1.

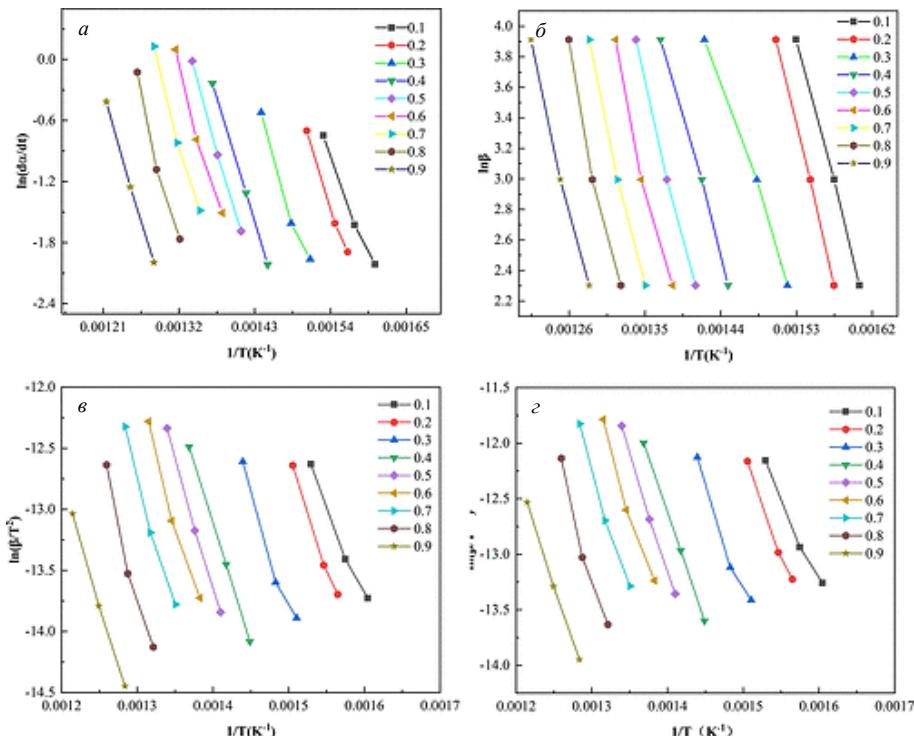


Рис. 1. Изоконверсионные модели для кинетического анализа КБШ:
 а – МФ; б – ФУО; в – КАС; г – метод Старинка

Энергию активации рассчитывали по наклону подобранной кривой; результаты расчетов показаны в табл. 2, а значение R^2 составляло от 0,96875 до 0,9995. Средние энергии активации, полученные методами МФ, ФУО, КАС и Старинка, составили 185,5, 184,16, 166,17 и 176,03 кДж/моль соответственно. Средняя энергия активации больше по сравнению с результатами пиролиза КБШ, приведенными в работе [13]. Это может быть связано с тем, что КБШ требуется меньше энергии для улетучивания легких компонентов на стадии низкотемпературного пиролиза (80–360°C). На средне- и низкотемпературных стадиях (350–550°C) реакция пиролиза тяжелых компонентов протекает сложнее и требует больше энергии, т.е. для тщательной утилизации бурового шлама требуется больше энергии.

Таблица 2

**Энергии активации пиролиза бурового шлама,
полученные различными безмодельными методами**

Конвер- сия	Метод Фридмана		Метод ФУО		Метод КАС		Метод Старинка	
	E_a (кДж/моль)	R^2	E_a (кДж/моль)	R^2	E_a (кДж/моль)	R^2	E_a (кДж/моль)	R^2
0,1	141,54	0,98916	168,34	0,99858	122,99	0,98574	123,63	0,98591
0,2	169,39	0,99311	207,89	0,98245	150,74	0,99134	151,36	0,99142
0,3	171,93	0,97501	177,61	0,99779	153,04	0,96875	153,67	0,96905
0,4	184,19	0,99995	157,51	0,99770	164,99	0,99994	165,63	0,99994
0,5	196,55	0,99837	180,05	0,99644	177,18	0,99802	260,88	0,99803
0,6	195,51	0,98581	186,19	0,98055	175,99	0,98264	176,63	0,98278
0,7	201,66	0,99038	191,31	0,99402	181,93	0,98828	182,58	0,98838
0,8	218,67	0,97650	204,32	0,98128	198,766	0,978	199,4	0,97201
0,9	190,07	0,99891	184,25	0,99413	169,86	0,99868	170,53	0,99869
Среднее значение	185,50		184,16		166,17		176,03	

Методами КАС и Старинка получены относительно низкие значения 166,17 и 176,03 кДж/моль соответственно, вероятно, из-за разных приближений и допущений при выводе разных моделей. Средние энергии активации, оцененные методами МФ и ФУО, очень близки и составляют 185,5 и 184,16 кДж/моль соответственно. Эти методы могут быть более подходящими, чем методы КАС и Старинка, для оценки энергии активации КБШ. Кроме того, видно, что энергия активации динамически увеличивается с увеличением скорости конверсии.

Прогнозирование механизма реакции

Компонент минерального масла в КБШ представляет собой смесь, содержащую углеводороды, такие как алканы, ароматические углеводороды и присадки. После бурения из-за воздействия высокотемпературной среды и внесения примесей состав отходов КБШ усложняется. Поэтому точно описать процесс пиролиза КБШ очень сложно. На основе Z-мастер-диаграммы Криадо [14, 15] это исследование предсказывает механизм пиролиза КБШ. На рис. 2, *a* показана зависимость экспериментальной кривой от конверсии при различных скоростях нагрева. Видно, что экспериментальная кривая постоянно меняется в зависимости от скорости конверсии, и каждая скорость конверсии соответствует различной кинетической модели.

Рисунок 2, *b* представляет собой диаграмму Z-master при 10°C/мин; коэффициент конверсии 0,1–0,2 изменился с модели R3 на модель R6, 0,2–0,4 изменился с модели R6 на модель P4, 0,4–0,7 изменился с модели F1, 0,7–0,8 изменился с модели F1 на модель F3, 0,8–0,9 следовали модели F3. Рисунок 2, *c* представляет собой диаграмму Z-master при 20°C/мин; коэффициент конверсии 0,1–0,3 изменился с модели R6 на модель F1, 0,3–0,6 с модели F1, 0,6–0,7 – с модели D2, 0,7–0,8 – с модели D2 на модель F3, 0,8–0,9 следовал модели F3. Рисунок 2, *г* представляет собой диаграмму Z-master

при 50°C/мин; коэффициент конверсии 0,1–0,2 изменился от модели R6 к модели R1, 0,2–0,5 – от модели R1, 0,5–0,6 – от модели P4, 0,6–0,7 – от модели D2, 0,7–0,8 – от модели D2 к модели модель F3, а 0,8–0,9 – модель F3.

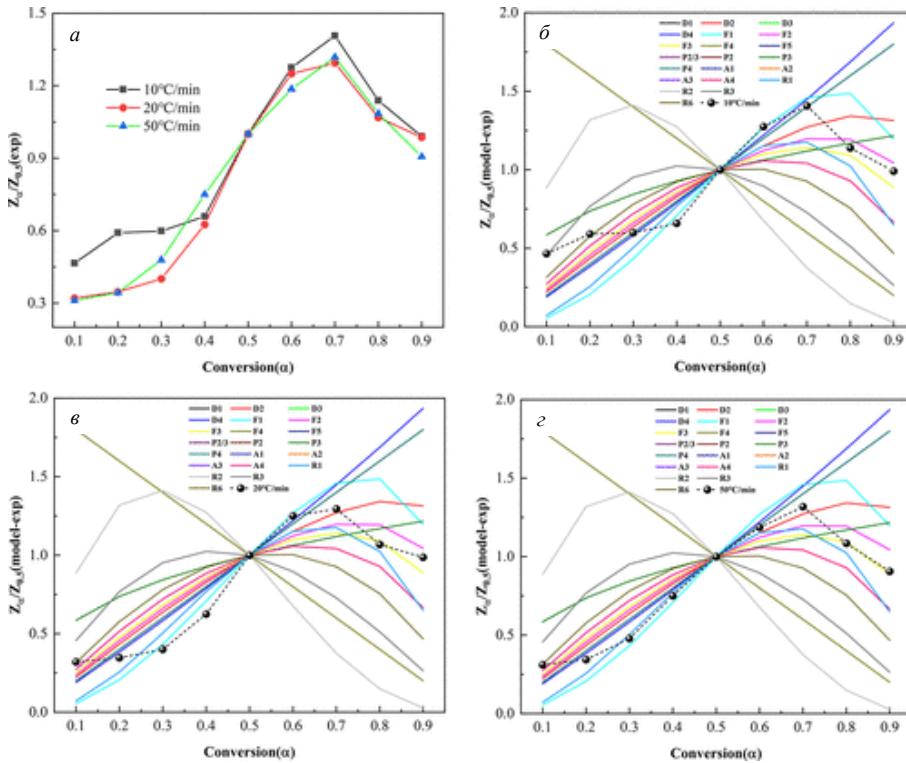


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические Z-мастер-графики для прогнозирования механизмов реакции: *a* – Z-мастер-график экспериментов при различных скоростях нагрева; *b* – Z-мастер-график при 10°C/мин; *c* – Z-мастерный график при 20°C/мин; *d* – график Z-master при 50°C/мин.

Таблица 3

Переход модели пиролиза при различных скоростях нагрева

Конверсия	Скорость нагрева (°C/мин)		
	10	20	30
0,1–0,2	R3–R6	R6–F1	R6–R1
0,2–0,3	R6–P4	R6–F1	R1
0,3–0,4	R6–P4	F1	R1
0,4–0,5	F1	F1	R1
0,5–0,6	F1	F1	P4
0,6–0,7	F1	D2	D2

В табл. 3 показан процесс трансформации модели пиролиза КБШ при различных скоростях нагрева. Видно, что механизм реакции КБШ очень сложен при более низких скоростях нагрева, что может быть причиной того,

что более высокие скорости нагрева были выбраны для прогнозирования механизма реакции твердого тела.

Заключение

КБШ пиролизовали при скоростях нагрева 10, 20 и 50°C/мин с помощью ТГА-анализатора. Пиролиз КБШ разделяют на три стадии, основная реакция протекает на второй стадии (350–550°C). Средние энергии активации, полученные безмодельными методамиЮ, составляют 185,5, 184,16, 166,17 и 176,03 кДж/моль. Средняя энергия активации, оцененная методами МФ и ФУО, очень близка. Кроме того, по мере развития процесса пиролиза увеличивается и необходимая энергия активации. При разных скоростях конверсии и скоростях нагрева используемые кинетические модели различаются, что также показывает, что механизм процесса пиролиза КБШ очень сложен и весь процесс реакции сложно описать одной или несколькими реакциями.

Таким образом, анализ кинетики и механизма реакции пиролиза бурого шлама полезен для оптимизации параметров процесса и повышения выхода извлеченного минерального масла. Данное исследование может способствовать улучшению эффекта использования ресурсов пиролиза КБШ, который имеет большое значение для экологически безопасной разработки газоконденсатного производства.

Список источников

1. Владимиров В.С., Корсун Д.С., Карпухин И.А., Мойзис С.Е. Переработка и утилизация нефешламов резервуарного типа // Экология производства. 2007. № 2(8). С. 3–5.
2. Larina O.G., Ovcharov S.N., Kalinichenko A.Yu. Physico-chemical analysis of the formation of porous structure and performance properties of thermally modified sorbents for wastewater purification // Наука. Инновации. Технологии. 2018. № 3. С. 195–208.
3. Kaisersberger E., Opfermann J. Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC // Thermochimica Acta. 1991. Vol. 187. P. 151–158.
4. Adhikari S., Fernando S. Hydrogen Membrane Separation Techniques // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45 (3). P. 875–881.
5. Pandey D.S., Katsaros G., Lindfors C., Leahy J.J., Tassou S.A. Fast Pyrolysis of Poultry Litter in a Bubbling Fluidised Bed Reactor // Energy and Nutrient Recovery. Sustainability. 2019. Vol. 11. P. 25–33.
6. Ержанова Н.С., Кузьмина Р.И., Кунашева З.Х. Исследование свойств твердого остатка пиролиза бурого шлама // Вестник Технологического университета. 2021. № 6. С. 64–68.
7. Ержанова Н.С., Кузьмина Р.И., Кунашева З.Х. Пиролиз как метод обработки отходов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. Саратов, 2021. С. 283–286.
8. Zou C., Zhao Q., Cong L., Wang H., Shi Z., Wu J., Pan S. Development progress, potential and prospects of shale gas in China // Tianranqi Gongye. 2021. Vol. 41. P. 1–14.
9. Liu H., Li J., Zhao M., Li Y., Chen Y. Remediation of oil-based drill cuttings using low-temperature thermal desorption: performance and kinetics modeling // Chemosphere. 2019. Vol. 235. P. 1081–1088.

10. Chen D., Zhuang X., Gan Z., Cen K., Ba Y., Jia D. Co-pyrolysis of light bio-oil leached bamboo and heavy bio-oil: effects of mass ratio, pyrolysis temperature, and residence time on the biochar // *Chemical Engineering*. 2022. Vol. 437. P. 135–253.
11. Hu Y., Xia Y., Di Maio F., Yu F., Yu W. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) formed in three-phase products from the pyrolysis of various wastewater sewage sludge // *Hazardous Materials*. 2020. Vol. 389. P. 122–245.
12. Бахонина Е.И. Современные технологии переработки и утилизации углеводород-содержащих отходов // *Башкирский химический журнал*. 2015. № 1. С. 20–29.
13. Olah G.A., Prakash K.S., Williams R.E., Wade K. *Hypercarbon Chemistry*. New York : Wiley, 2011. 480 p.
14. Поп П., Петре К., Поп Е. Кинетика реакций пиролиза н-гептана в присутствии катализаторов на основе окисей металлов и синтетических алюмосиликатов // *Нефтехимия*. 1979. Т. 19, № 4. С. 587–591.
15. Аббасов В.М., Мир-Гашимова Л.И., Магеррамов Р.С., Гасымов З.З., Бадалов М.А., Набибекова Х.А., Тихонова Э.А. Изучение кинетики и механизма нитрования олефиновых углеводородов // Научная конференция, посвященная 150-летию со дня рождения Д.И. Менделеева : тез. докл. Омск, 1984. С. 78.

References

1. Vladimirov V.S., Korsun D.S., Karpukhin I.A., Moizis S.E. Processing and disposal of tank-type oil sludge. *Ecology of Production*. 2007. №2(8). P. 3–5.
2. Larina O.G., Ovcharov S.N., Kalinichenko A.Yu. Physico-chemical analysis of the formation of porous structure and performance properties of thermally modified sorbents for wastewater purification. *Science. Innovation. Technologies*. 2018. №3. P. 195–208.
3. Kaisersberger E., Opfermann J. Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC. *Thermochimica Acta*. 1991. Vol. 187. P. 151–158.
4. Adhikari S., Fernando S. Hydrogen Membrane Separation Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45(3). P. 875–881.
5. Pandey D.S., Katsaros G., Lindfors C., Leahy J.J., Tassou S.A. Fast Pyrolysis of Poultry Litter in a Bubbling Fluidised Bed Reactor. *Energy and Nutrient Recovery. Sustainability*. 2019. Vol. 11. P. 25–33.
6. Yerzhanova N.S., Kuzmina R.I., Kunasheva Z.Kh. Study of the properties of solid residue from pyrolysis of drill cuttings. *Bulletin of KNRTU*. 2021. Vol. 6. P. 64–68.
7. Yerzhanova N.S., Kuzmina R.I., Kunasheva Z.Kh. Pyrolysis as a waste treatment method. *Interuniversity collection of scientific papers “Modern problems of theoretical and experimental chemistry”*. Saratov, 2021. P. 283–286.
8. Zou C., Zhao Q., Cong L., Wang H., Shi Z., Wu J., Pan S. Development progress, potential and prospects of shale gas in China. *Tianranqi Gongye*. 2021. Vol. 41. P. 1–14.
9. Liu H., Li J., Zhao M., Li Y., Chen Y. Remediation of oil-based drill cuttings using low-temperature thermal desorption: performance and kinetics modeling. *Chemosphere*. 2019. Vol. 235. P. 1081–1088.
10. Chen D., Zhuang X., Gan Z., Cen K., Ba Y., Jia D. Co-pyrolysis of light bio-oil leached bamboo and heavy bio-oil: effects of mass ratio, pyrolysis temperature, and residence time on the biochar. *Chemical Engineering*. 2022. Vol. 437. P. 135–253.
11. Hu Y., Xia Y., Di Maio F., Yu F., Yu W. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) formed in three-phase products from the pyrolysis of various wastewater sewage sludge. *Hazardous Materials*. 2020. Vol. 389. P. 122–245.
12. Baxonina E.I. Modern technologies for processing and disposal of hydrocarbon-containing waste. *Bashkir Chemical Journal*. 2015. № 1. P. 20–29.
13. Olah G.A., Prakash K.S., Williams R.E., Wade K. *Hypercarbon Chemistry*. New York : Wiley. 2011. 480 p.

14. Pop P., Petre K., Pop E. Kinetics of n-heptane pyrolysis reactions in the presence of catalysts based on metal oxides and synthetic aluminosilicates // *Petrochemistry*. 1979. Vol. 19. №4. P. 587–591.
15. Abbasov V.M., Mir-Gashimova L.I., Magerramov P.S., Gasimov3.3., Badalov M.A., Nabibekova Kh.A., Tikhonova E.A. Study of the kinetics and mechanism of nitration of olefinic hydrocarbons: abstracts // *Scientific conference dedicated to the 150th anniversary of the birth of D.I. Mendeleev*. Omsk, 1984. P. 78.

Сведения об авторах:

Ержанова Нургуль Сандибаевна – аспирант Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (Саратов, Россия). E-mail: nurgul.yerzhanova@mail.ru

Кузьмина Раиса Ивановна – профессор, доктор химических наук Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (Саратов, Россия). E-mail: kuzmina@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Yerzhanova Nurgul S. – Postgraduate, Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky (Saratov, Russian Federation). E-mail: nurgul.yerzhanova@mail.ru

Kuzmina Raisa I. – Professor, Doctor of Chemical Sciences, Saratov National Research State University named after N.G. Chernyshevsky (Saratov, Russian Federation). E-mail: kuzmina@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 02.05.2024; принята к публикации 29.09.2025
The article was submitted 02.05.2024; accepted for publication 29.09.2025

Научная статья
УДК 543.552.054.1
doi: 10.17223/24135542/38/2

Определение тирозина методом инверсионной вольтамперометрии, на электродах, модифицированных EuHCF

Анастасия Олеговна Кинсфатор¹, Степан Алексеевич Соколов²,
Владимир Витальевич Шелковников³

^{1, 2, 3}Томский государственный университет, Томск, Россия

¹kinsfator_anastasia@mail.ru

²sokolov.stepa@gmail.com

³shvv@chem.tsu.ru

Аннотация. Представлены результаты разработки методики определения тирозина методом инверсионной вольтамперометрии в биологически активных добавках и лекарственных препаратах. Показана возможность использования пленки гексацианоферрата европия на стеклоуглеродном электроде в качестве модификатора, усиливающего аналитический сигнал тирозина. Определены некоторые важные количественные характеристики пленки EuHCF, такие как площадь электроактивного покрытия поверхности электрода и толщина пленки, которые составили $5,31 \cdot 10^{-10}$ моль/см² и 0,841 нм соответственно. Доказана эффективность модификации в усилении аналитического сигнала тирозина.

Выбраны оптимальные условия формирования электрохимического сигнала тирозина в условиях вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Для этого проводились исследования с варьированием параметров кислотности среды, скорости сканирования, времени и значений потенциала накопления аналита. Наилучшие результаты были достигнуты при следующих параметрах: pH 6,80, $W = 100$ мВ/с, $E_{\text{накопления}} = -1,5$ В, $t_{\text{накопления}} \leq 90$ с. Зависимость тока пика от концентрации подчиняется уравнению $I = 0,428C - 0,113$ ($R^2 = 0,998$). Предложены возможный механизм формирования пленки гексацианоферрата европия и возможный механизм окисления тирозина. Установлено, что лимитирующей стадией процесса окисления тирозина является стадия диффузии.

Предложен алгоритм методики количественного определения тирозина методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) на электроде, модифицированном EuHCF. Использование модификации снизило предел обнаружения до $7 \cdot 10^{-6}$ М и расширило границы интервала определения, где наблюдалась линейная зависимость тока от концентрации. Диапазон определяемых концентраций вещества составляет $9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в то время как немодифицированный СУЭ охватывает диапазон $2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Апробация предложенной методики вольтамперометрического определения тирозина была проведена на продукте TYROSINE от фирмы MISTER PROT, содержащем 100%-ный L-тироzin, по заявлению производителя, что подтвердилось в ходе исследований. Относительная погрешность определения составила менее 0,25%.

Ключевые слова: инверсионная вольтамперометрия, модифицированные электроды, аминокислоты, тирозин, биологически активные добавки, электрокатализ, гексацианоферрат европия

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета на 2025–2036 гг., проект 5.1.3.25 СТП «Аналитические методы сопровождения новых химических технологий».

Для цитирования: Кинсфатор А.О., Соколов С.А., Шелковников В.В. Определение тирозина методом инверсионной вольтамперометрии, на электродах, модифицированных EuHCF // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 17–30. doi: 10.17223/24135542/38/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/2

Determination of tyrosine by stripping voltammetry on electrodes modified with EuHCF

**Anastastasia O. Kinsfator¹, Stepan A. Sokolov²,
Vladimir V. Shelkovnikov³**

^{1, 2, 3} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ *kinsfator_anastasia@mail.ru*

² *sokolov.stepa@gmail.com*

³ *shvv@chem.tsu.ru*

Abstract. This paper presents the results of the development of a method for the determination of tyrosine by stripping voltammetry in dietary supplements and medicines. The possibility of using a europium hexacyanoferrate film on a glassy carbon electrode as a modifier that enhances the analytical signal of tyrosine is shown. Some important quantitative characteristics of the EuHCF film have been determined, such as the area of the electroactive coating of the electrode surface and the film thickness. These values were $5.31 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ and 0.841 nm, respectively. The modification was shown to be effective in enhancing the analytical signal of tyrosine.

Optimal conditions for the formation of an electrochemical signal of tyrosine under conditions of voltammetry with a linear potential sweep were selected. For this purpose, studies were conducted with variations in the parameters of medium acidity, scanning rate, time and the magnitude of the analyte accumulation potential. The best results were achieved with the following parameters: pH = 6.80, W = 100 mV/s, E accumulation = -1.5 V, t accumulation \leq 90 s. The dependence of the peak current on concentration obeys the equation $I = 0,428C - 0,113$ ($R^2 = 0,998$). A possible mechanism of europium hexacyanoferrate film formation and a possible mechanism of tyrosine oxidation are proposed. It has been established that the diffusion stage is the limiting stage of the tyrosine oxidation process.

An algorithm for the quantitative determination of tyrosine by stripping voltammetry (SV) on an electrode modified with EuHCF is proposed. The use of the modification reduced the detection limit to $7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ and expanded the boundaries of the determination interval, where a linear dependence of the current on the concentration was observed. The range of detectable concentrations of the substance is: $9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$,

while the unmodified GCE covers the range of $2\cdot10^{-5}\div1\cdot10^{-4}$ mol/l. The proposed method for voltammetric determination of tyrosine was tested on the TYROSINE product from MISTER PROT, which contains 100% L-tyrosine according to the manufacturer, which was confirmed during the research. The relative error of determination was less than 0.25%.

Keywords: stripping voltammetry, modified electrodes, amino acids, tyrosine, dietary supplements, electrocatalysis, europium hexacyanoferrate

Acknowledgments: The work was carried out with the financial support of the Development Program of Tomsk State University for 2025–2036, project 5.1.3.25 STP “Analytical methods for supporting new chemical technologies”.

For citation: Kinsfator, A.O., Sokolov, S.A., Shelkovnikov, V.V. Determination of tyrosine by stripping voltammetry on electrodes modified with EuHCF. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 17–30. doi: 10.17223/24135542/38/2

Введение

Тирозин – одна из 20 основных аминокислот, использующихся человеческим организмом для построения белков. Относится к группе аминокислот (АК) с незаряженным гидрофильным радикалом, из-за его природы является ароматической аминокислотой. Имеет два оптических энантиомера: L-тироzin и D-тироzin. Биологической активностью, как и все существующие в природе аминокислоты, обладает L-форма. Тирозин – это одна из немногих α -аминокислот, обладающих электрохимической активностью [1]. Тирозин относится к группе условно заменимых аминокислот, т.е. при отсутствии поступления извне может быть синтезирован организмом из незаменимых АК (фенилаланина) [2]. Тирозин очень важен для синтеза целого ряда биохимически активных веществ, которые именуются нейротрансмиттерами. Они способствуют передаче электрохимического импульса через синаптическое пространство от нервной клетки. Тирозин оказывает влияние на работу надпочечников и щитовидной железы, играет роль при выработке меланина – пигмента кожи. Поступление тирозина, как и других аминокислот, в организм человека с пищей очень важно, но не всегда возможно в необходимых количествах, поскольку многие люди испытывают трудности с построением сбалансированного рациона, имеющего хороший аминокислотный профиль. Удельная потребность в тирозине составляет 16 мг/кг·сут. Следовательно, взрослому человеку со средним весом в 80 кг требуется 1,28 г в сутки. Потребность для большинства людей будет находиться в интервале 1–2 граммов. В связи с нехваткой тирозина человеку могут быть назначены препараты, содержащие эту аминокислоту. Тирозин также используется в спортивных добавках, что делает его определение значимым и для индустрии спортивного питания. И, конечно, главная отрасль, заинтересованная в этом, – пищевая промышленность [3].

В настоящее время известно большое количество способов количественного определения тирозина. В совокупности можно выделить четыре класса

основных методов определения аминокислот: титриметрические [4], хроматографические [5], спектральные [6] и электрохимические [7]. Электрохимические методы, в частности инверсионная вольтамперометрия, имеют выгодное преимущество в экспрессности и стоимости анализа, не уступая при этом в точности и чувствительности методам со сложным и дорогостоящим аппаратным оформлением. Однако электрохимический ответ аминокислот не всегда бывает удовлетворительным даже при высокой концентрации. Для улучшения аналитического сигнала применяют различные модификации. Зачастую для этой цели используются неорганические или металлоганические комплексы на основе *d*-элементов. Последние применяют в том числе для селективного определения энантиомеров аминокислот [8].

Работы, посвященные созданию сенсоров с использованием редкоземельных элементов (РЗЭ) не так распространены, как исследования с применением переходных металлов. В связи уникальными каталитическими возможностями *f*-элементов возникает вопрос об использовании модификаций, включающих в свой состав лантаноиды [9, 10].

Настоящая работа предполагает исследование, включающее проверку электрокatalитической способности РЗЭ в совокупности, например, с уже хорошо зарекомендовавшими себя полиядерными пленками гексацианоферратов. Последние применяются даже в анализе пуриновых оснований, таких как гуанин, и макромолекул дезоксирибонуклеиновой кислоты [11]. В случае успешного использования пленок Eu[HCF] в дальнейшем может предполагаться развитие работы до создания гибридных комплексов, содержащих органическую и неорганическую РЗ-компоненту.

Цель работы заключалась в изучении возможности использования пленки на основе гексацианоферрата европия на стеклоуглеродном электроде как электрохимического модификатора, усиливающего аналитический сигнал тирозина в растворах, а также для количественного определения данной аминокислоты.

Материалы и методы исследования

Вольтамперометрические измерения проводили на анализаторе ТА-LAB (НПО «Томъаналит») в постояннотоковом режиме в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода для определения тирозина методом ИВА мы предлагаем использовать стеклоуглеродный электрод, модифицированный пленкой гексацианоферрата европия, а электродом сравнения служил хлоридсеребряный в 1 М KCl.

Перед началом осаждения пленки СУЭ защищали наждачной бумагой, далее электроды тщательно промывали бидистиллированной водой и помещали в двухэлектродную ячейку, где на фоне 0,1 М раствора серной кислоты проводили отмыкание, 40 раз выполнив развертку в интервале от 0,0 до 1,6 В. После очистки от возможных примесей на поверхности электрода в ячейку добавили по 1 мл 5 мМ растворов Eu(NO₃)₃ и K₃[Fe(CN)₆]. Электроосаждение пленки Eu[HCF] проводили методом циклической вольтам-

перометрии при следующих параметрах: $W = 50$ мВ/с, диапазон развертки 0,0 В; +1,0 В, фоновый электролит – 0,2 М раствор KCl.

Для изучения электрохимического поведения тирозина на электроде, модифицированном пленкой EuHCF, в тщательно промытую электрохимическую ячейку помещали 10 мл фонового электролита – фосфатного буфера с pH 6,86, вносили стандартный раствор тирозина. Для регистрации сигнала использовали следующие параметры измерений: $W = 0,1$ В/с, $E_{\text{накопления}} = -1,5$ В, $t_{\text{накопления}} = 60$ или 90 с. Диапазон развертки от 0,0 до 1,2 В.

Результаты и обсуждение

Изучение электрохимического поведения тирозина на стеклоуглеродном электроде и оптимизация условий для его определения

Тирозин является аминокислотой, обладающей некоторой электрохимической активностью; известно, что тирозин окисляется на стеклоуглеродном электроде в интервале от 0,5 до 1,0 В в нейтральной и кислой среде.

Вольтамперные кривые окисления разных концентраций тирозина в растворе на СУЭ при оптимальных параметрах представлены на рис. 1.

Для выбора оптимальных условий регистрации вольтамперных кривых изучено влияние потенциала накопления (E), pH раствора, скорости развертки потенциала (W), времени накопления на электроде (t) на величину аналитического сигнала. Чтобы выбрать потенциал накопления тирозина, был исследован диапазон от -1,1 до -1,9 В. Кривая зависимости высоты анодного пика окисления аминокислоты проходит через экстремум, соответствующий абсциссе $E = -1,5$ В, по этой причине данный потенциал предложен в качестве оптимального.

Для оценки влияния pH раствора на электрохимический ответ тирозина в качестве фона использовался универсальный буферный раствор Бриттона–Робинсона. Диапазон pH, охватываемый буфером, находится в пределах от 1,81 до 11,98. Зависимость пикового тока от pH представляет собой кривую, проходящую через экстремум в точке с pH 6,80. При увеличении щелочности среды протонов начинает не хватать для окисления АК, в результате чего аналитический сигнал уменьшается. Падение тока пика при смещении в сторону более кислых pH связано с протонированием аминогруппы тирозина и смещением равновесия в сторону катионной формы аминокислоты. На основании результатов эксперимента в качестве рабочего был выбран буферный раствор с ближайшим к оптимальному значению pH 6,86. Фосфатный буфер устойчив, удобен и несложен в приготовлении.

Зависимость тока пика от времени электролиза линейна в изученном диапазоне от 0 до 90 с, при $t > 90$ с наблюдается лишь слабый прирост тока: зависимость выходит на «плато». Можно предположить значительное заполнение поверхности электрода монослоем тирозина. Следовательно, накопление АК дольше, чем 90 с, нецелесообразно.

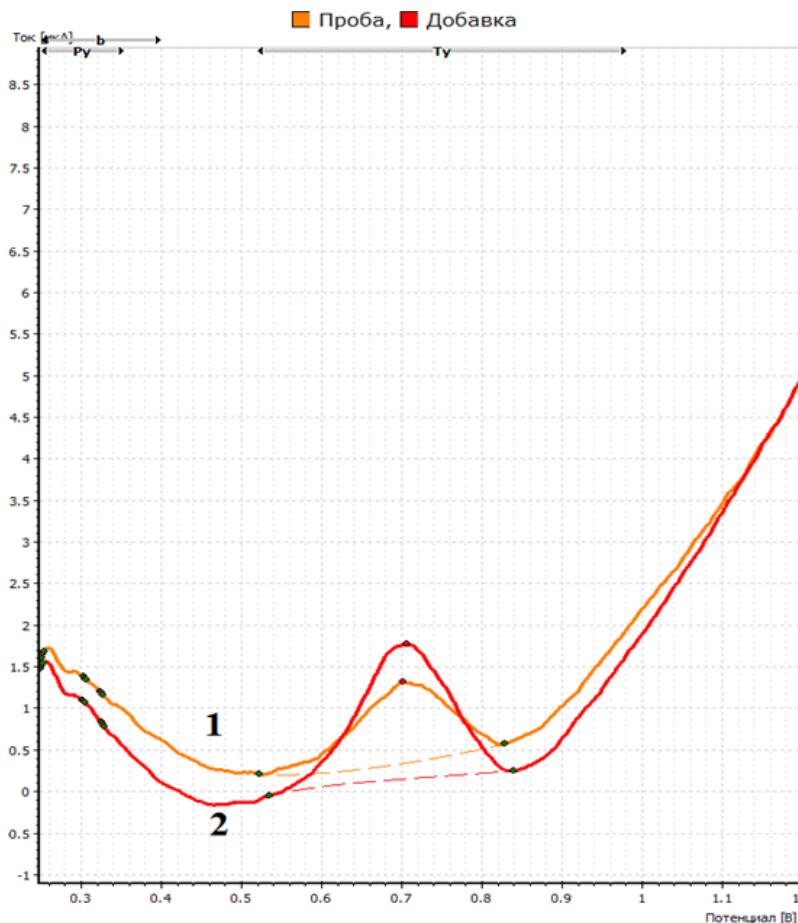


Рис. 1. Вольтамперограммы окисления тирозина при концентрациях $C_1 = 50$ мкМ (1); $C_2 = 90$ мкМ (2) на фоне фосфатного буфера ($C = 0,2$ М, $\text{pH} = 6,86$), скорость сканирования 100 мВ/с, дифференцированный режим

В заключение провели исследование влияния скорости наложения потенциала на величину пикового тока при значениях скорости до 100 мВ/с с шагом 20 мВ/с. При большей скорости развертки потенциала градиент концентраций на границе раздела электрод–раствор становится крайне высоким, что может привести к ошибкам. Оптимальная скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Электроосаждение пленок EuHCF на СУЭ-характеристика модифицированного Eu[HCF] стеклоуглеродного электрода

Пленки гексацианоферрата европия могут быть осаждены на поверхности стеклоуглеродного электрода несколькими видами вольтамперометрии: потенциостатической, гальваностатической и циклической. Рисунок 2

иллюстрирует циклические вольтамперограммы в процессе осаждения. Увеличение высоты пиков при потенциале 0,3 В сигнализирует об осаждении пленок Eu[HCF] на поверхности электрода.

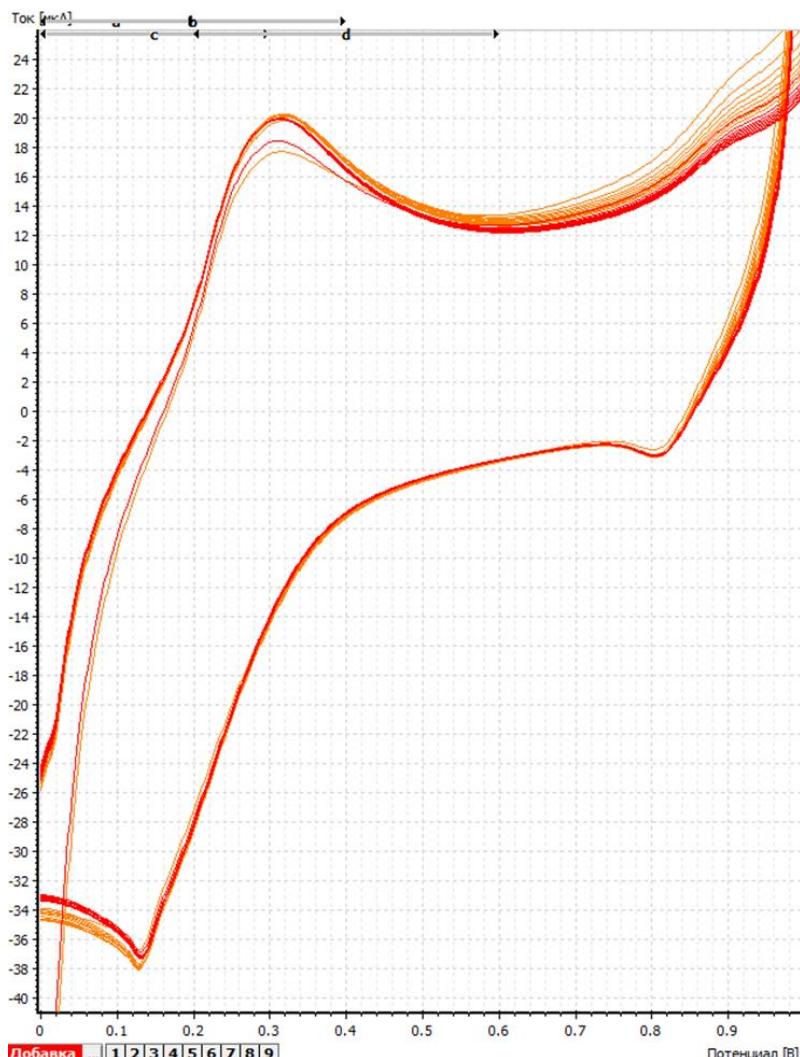
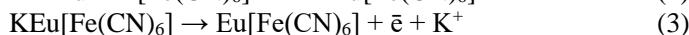
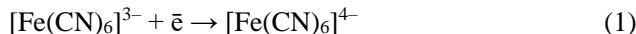


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы осаждения пленок Eu[HCF] из раствора, содержащего 5 мМ концентрацию Eu(NO₃)₃ и K₃[Fe(CN)₆] на фоне 0,2 М KCl, $E = [0,0; 1,0]$ В, $W = 50$ мВ/с

Вольтамперограмма содержит 4 пика: 2 на анодной и 2 на катодной развертке. Пики на анодной развертке при потенциалах $E = 0,35$ В и 0,82 В принадлежат окислению [Fe(CN)₆]⁴⁻ и [Fe(CN)₆]⁴⁻ в растворе и составе комплекса соответственно. Катодные пики соответствуют процессам восстановления [Fe(CN)₆]³⁻ в растворе и [Fe(CN)₆]³⁻ в составе комплекса.

Так как пара $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ является полностью электрохимически обратимой и в составе комплекса меняется валентность железа $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$, можно предположить следующий механизм формирования пленки:



Оценка электрокаталитической активности электрода в отношении тирозина

При анализе раствора, содержащего тирозин, наблюдается значительное усиление сигнала. На рис. 3 представлены вольтамперограммы окисления тирозина на немодифицированном СУЭ и после закрепления сенсора.

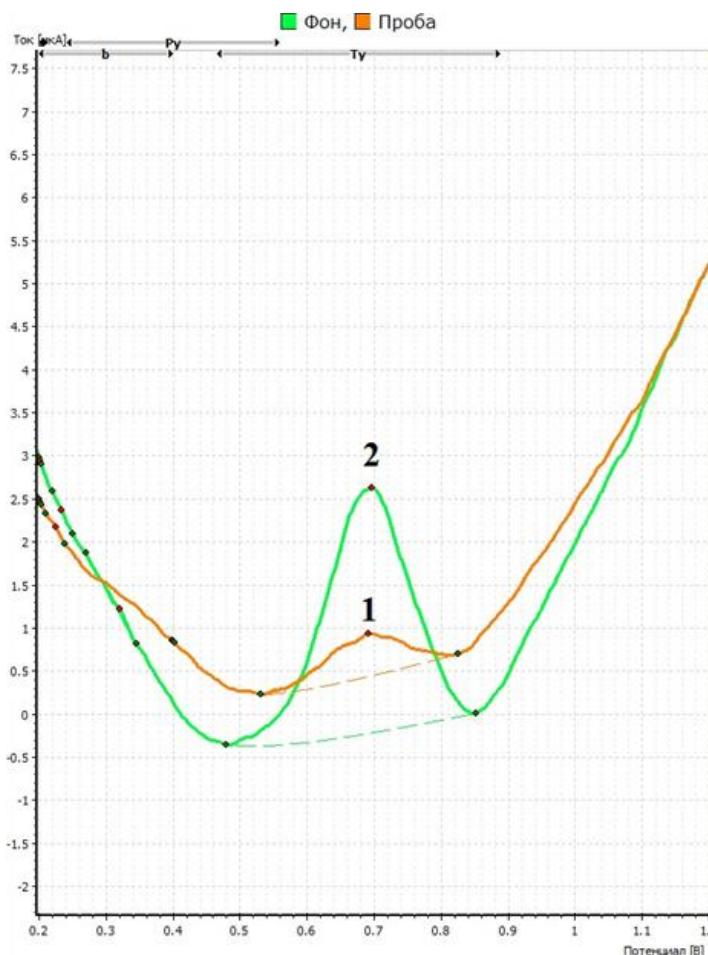
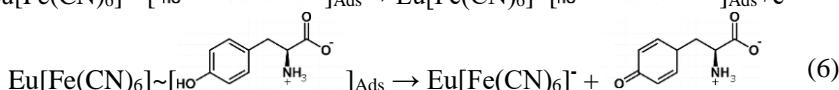
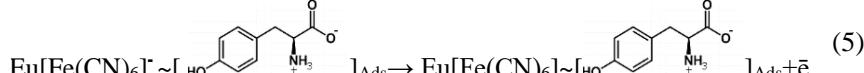
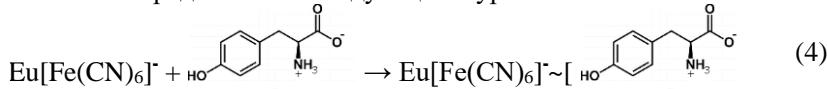


Рис. 3. Вольтамперограммы окисления тирозина ($C = 25 \text{ мкМ}$) на немодифицированном электроде (1) и модифицированном (2) на фоне фосфатного буфера, режим регистрации – дифференцированный

Как видно из рис. 3, при дифференцированном режиме при концентрации 25 мкМ наблюдается отчетливый, но расплывчатый пик окисления тирозина. При каждом нанесении модификатора стабильно наблюдалось увеличение тока пика в 2–3 раза. Пик принимает более симметричную для анализа аналитическую форму. Предполагаемый механизм электрокатализитического окисления можно представить в следующими уравнениями:



Реакция (5) – электрохимическое окисление пленки Eu[HCF] (рис. 6), реакция (6) имеет химическую природу.

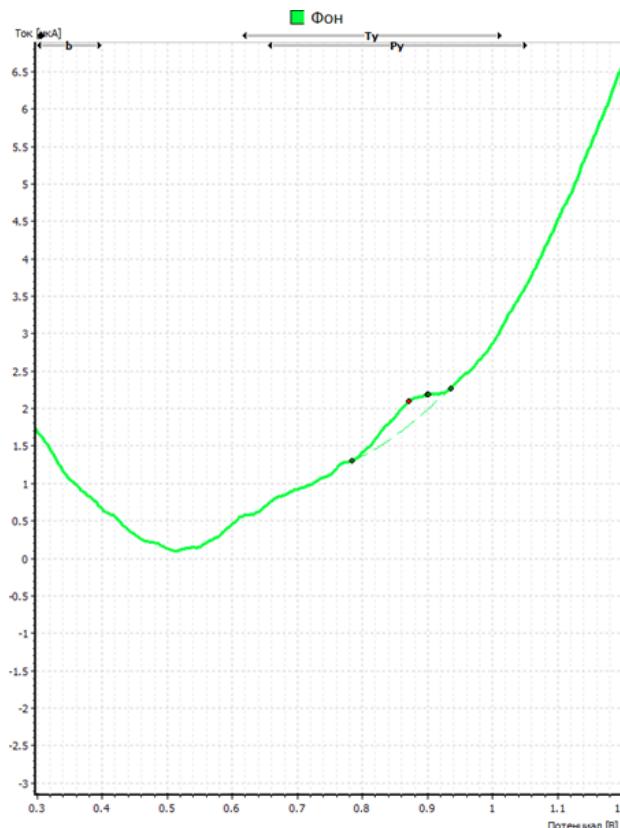


Рис. 4. Вольтамперограмма анодного окисления пленок Eu[HCF] на фоне 0,2 М KCl, дифференциальный режим регистрации

Пик перехода $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ находится вблизи того же потенциала, что и отклик окисления тирозина. Для исключения возможности увеличения пика только за счет окисления модификации обратим внимание, что величина пика больше, чем аддитивный ток тирозина и EuHCF, если складывать их отдельно.

Поскольку пленка адсорбируется на поверхности электрода, то в отличие от растворенных компонентов пиковый ток адсорбированных компонентов пропорционален скорости развертки согласно уравнению

$$I_p = \frac{F^2}{4RT} W A \Gamma, \quad (7)$$

где W – скорость сканирования, A – площадь поверхности электрода, Γ – поверхностное покрытие. Значение Γ было рассчитано как $5,31 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

Зная величину электроактивного покрытия поверхности, можно вычислить толщину пленки Eu[HCF] по уравнению

$$l = \frac{\Gamma d^3 N_A}{4}, \quad (8)$$

где d – длина элементарной ячейки кристаллической решетки, равная в данном случае 10,17 Å, N_A – число Авогадро. Значение l составило 0,841 нм.

Изучение особенностей электрокаталитического окисления тирозина на модифицированном стеклоуглеродном электроде

Для выяснения природы тока использовали критерий Семерано (коэффициент скорости). Коэффициент скорости позволяет определить лимитирующую стадию, определяющую значение тока в пике. Экспериментальное значение критерия Семирано 0,53 свидетельствует, что лимитирующей стадией является диффузия. Для процессов, контролируемых диффузией, ток пика пропорционален квадратному корню скорости сканирования. Это следует из общей формы уравнения Рэндлса–Шевчика:

$$I_p = \psi_{\text{пик}}(p) \cdot n \cdot F \cdot A \cdot [X] \cdot \sqrt{\frac{nFWD}{RT}}, \quad (9)$$

где $\psi_{\text{пик}}(p)$ – безразмерная величина, определяющаяся геометрией электрода и характером диффузии, n – число электронов, участвующих в процессе, F – постоянная Фарадея, A – геометрическая площадь электроактивной поверхности, $[X]$ – концентрация вещества, D – коэффициент диффузии, W – скорость наложения потенциала, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, I_p – ток пика окисления или восстановления.

Коэффициент корреляции $R^2 = 0,9934$ подтверждает пропорциональность увеличения тока окисления от квадратного корня скорости сканирования.

Вольтамперометрическое определение тирозина на ХМЭ с пленками Eu[HCF]

Зависимость величины электрокаталитического сигнала от концентрации анализа линейна в широких диапазонах. Использование каталитического

отклика приводит к повышению чувствительности СУЭ по сравнению с немодифицированным и уменьшению нижней границы определения тирозина в несколько раз. Предел обнаружения тирозина на немодифицированном СУЭ составляет $1,55 \cdot 10^{-5}$ М, модифицированного $7,94 \cdot 10^{-6}$ М. Результаты определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации представлены в табл. 1.

Таблица 1

Аналитические характеристики определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации

Субстрат	ХМЭ	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	Уравнение регрессии ($I = aC + b$)		R^2
			a	b	
Тирозин	Нет	$2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,14	0,9992
	Eu[HCF]	$9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$	0,43	0,11	0,9989

Правильность алгоритма методики была оценена методом «введено–найдено». Относительное стандартное отклонение ($S_r(x)$) не превышает 0,05 во всем диапазоне концентраций.

Метрологические характеристики определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Метрологические характеристики определения тирозина на СУЭ с модификацией и без модификации; $n = 8, P = 0,95$

Субстрат	ХМЭ	Содержание субстрата, мкМ		$S_r(x)$
		Введено, мкМ	Найдено ($x \pm \Delta x$), мкМ	
Тирозин	Eu[HCF]	9,0	$9,2 \pm 0,4$	0,050
		40,0	$40,3 \pm 0,5$	0,015
		60,0	$59,6 \pm 0,6$	0,011
	Нет	40,0	40 ± 1	0,029
		60,0	59 ± 1	0,020

Проверку методики определения тирозина проводили на БАДе TYROSINE от фирмы MISTER PROT. По заявлению производителя продукт содержит 100%-ный L-тирозин.

Результаты анализа реального объекта представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты анализа реального объекта

Tyrosine	Ожидаемая концентрация, мкМ	Найдено ($x + \Delta x$), мкМ	$S(x)$	$S_r(x)$	Абсолютная погрешность Δ , мкМ	Отн. погр δ , %
Проба № 1	47,6	$47,5 \pm 0,7$	0,560	0,012	0,10	0,20
Проба № 2	69,8	$69,6 \pm 0,9$	0,683	0,010	0,17	0,24

Согласно полученным результатам, можно заключить, что в продукте действительно содержится чистый тирозин. Расхождение с ожидаемыми

значениями находится в пределах погрешности, а относительная погрешность определения составляет менее 0,25%.

Выводы

Показана возможность использования пленки на основе гексацианоферрата европия на стеклоуглеродном электроде для усиления аналитического сигнала при определении тирозина. Предложен возможный механизм процесса окисления тирозина, на электроде, модифицированном пленкой EuHCF. Разработан алгоритм методики определения тирозина методом ИВА на электроде, модифицированном EuHCF, в растворах, позволяющий контролировать его содержание в диапазоне $9 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Список источников

1. Румянцев Е.В., Антина Е.В., Чистяков Ю.В. Химические основы жизни. 1-е изд. М. : КолосС, 2007. 560 с.
2. Jong-Min Moon, Neeta Thapliyal, Khalil Khadim Hussain, Rajendra N. Goyal, Yoon Bo Shim. Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review // Biosensors and Bioelectronics. 2018. Vol. 102. P. 540–552.
3. 'Protein and amino acid requirements in human nutrition : report of a joint WHO/FAO/UNU expert consultation. 1st ed. Geneva : World Health Organization, 2007.
4. Prasad A., Bhat Nelli kaya G., Nazareth R.A. A Highly Selective Complexometric Determination of Mercury(II) using L-Tyrosine as a Masking agent // Advanced Journal of Chemistry, Section A. 2020. Vol. 3 (3). P. 283–288. doi: 10.33945/SAMI/AJCA.2020.3.6
5. Sánchez-Machado D.I., Chavira-Willys B., López-Cervantes J. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for quantitation of tryptophan and tyrosine in a shrimp waste protein concentrate // Journal of Chromatography B. 2008. Vol. 863, is. 1. P. 88–93.
6. Basheir B.E.A., Elbashir A. Spectrophotometric methods for the determination of L-tyrosine in pharmaceutical formulations // ChemXpress. 2014. Vol. 8. P. 95–101.
7. Mani A., Suriya R., Anirudhan T.S. Molecularly imprinted nanoparticles doped graphene oxide based electrochemical platform for highly sensitive and selective detection of L-tyrosine // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2023. V. 231. Art. 113580.
8. Зильберг Р.А., Каримова Г.Р., Терентьева А.С., Терес Ю.Б., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах // Вестник Башкирского университета. 2021. № 26. С. 84–90.
9. Gao W., Wen D., Ho J.C., Qu Y. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress// J. Materials Today Chemistry. 2019. Vol. 12. P. 266–281. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.02.002
10. Wu P., Lu S., Cai C.X. Electrochemical preparation and characterization of a samarium hexacyanoferrate modified electrode // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 569 (1). P. 143–150.
11. Abbaspour A., Mehrgardi M.A. Electrocatalytic oxidation of guanine and DNA on a carbon paste electrode modified by cobalt hexacyanoferrate films // Anal. Chem. 2004. Vol. 76. P. 5690–5696.

References

1. Rumyantsev E.V., Antina E.V., Chistyakov Yu.V. *Chemical Foundations of Life*. 1st ed. Moscow: KolosS, 2007. 560 p.

2. Jong-Min Moon, Neeta Thapliyal, Khalil Khadim Hussain, Rajendra N. Goyal, Yoon Bo Shim, Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review. *Biosensors and Bioelectronics*. 2018. Vol. 102. P. 540–552.
3. *Protein and amino acid requirements in human nutrition : report of a joint WHO/FAO/UNU expert consultation*. 2007, 1st ed., World Health Organization, Geneva.
4. Prasad A., Bhat Nellikaya G., Nazareth R.A. A Highly Selective Complexometric Determination of Mercury(II) using L-Tyrosine as a Masking agent. *Advanced Journal of Chemistry, Section A*, 2020. 3(3), 283–288. doi: 10.33945/SAMI/AJCA.2020.3.6
5. Sánchez-Machado D.I., Chavira-Willys B., López-Cervantes J. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for quantitation of tryptophan and tyrosine in a shrimp waste protein concentrate. *Journal of Chromatography B*. 2008, Vol. 863, Issue 1. P. 88–93.
6. Basheir B.E.A., Elbashir A. Spectrophotometric methods for the determination of L-tyrosine in pharmaceutical formulations. *ChemXpress*. 2014. Vol. 8. P. 95–101.
7. Mani A., Suriya R., Anirudhan T.S. Molecularly imprinted nanoparticles doped graphene oxide based electrochemical platform for highly sensitive and selective detection of L-tyrosine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2023. Vol. 231. Art. 113580.
8. Zilberg R.A., Karimova G.R., Terentyeva A.S., Teres Yu.B., Yarkaeva Yu.A., Maistrenko V.N. Voltammetric determination of tyrosine enantiomers in pharmaceutical and biological samples. *Bulletin of the Bashkir University*. 2021. No. 26. P. 84–90.
9. Gao W., Wen D., Ho J.C., Qu Y. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress. *J. Materials Today Chemistry*. 2019. Vol. 12. P. 266–281. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.02.002
10. Wu P., Lu S., Cai C.X. Electrochemical preparation and characterization of a samarium hexacyanoferrate modified electrode. *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 569 (1). P. 143–150.
11. Abbaspour A., Mehrgardi M.A. Electrocatalytic oxidation of guanine and DNA on a carbon paste electrode modified by cobalt hexacyanoferrate films. *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76. P. 5690–5696.

Сведения об авторах:

Кинсфатор Анастасия Олеговна – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kinsfator_anastasia@mail.ru

Соколов Степан Алексеевич – магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: sokolov.stepa@gmail.com

Шелковников Владимир Витальевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Kinsfator Anastastasia O. – Assistant of the Department of Analytical Chemistry, Chemistry Department, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kinsfator_anastasia@mail.ru

Sokolov Stepan A. – Master's student of the Department of Analytical Chemistry, Chemistry Department, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sokolov.stepa@gmail.com

Shelkovnikov Vladimir V. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of Analytical Chemistry Department, Chemistry Department, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: shvv@chem.tsu.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 07.10.2024; принята к публикации 29.09.2025
The article was submitted 07.10.2024; accepted for publication 29.09.2025

Научная статья
УДК 661.728.7: 546.783: 544.723.212
doi: 10.17223/24135542/38/3

Применение целлюлозосодержащего композиционного материала для извлечения вольфрама из кислых растворов

**Яна Борисовна Чубенко¹, Виталий Васильевич Гузеев²,
Петр Борисович Молоков³, Александра Валерьевна Муслимова⁴**

^{1, 2, 3, 4} Северский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Северск, Россия

¹ yana-sti@bk.ru

² vvguzeev@mephi.ru

³ pbmolokov@mephi.ru

⁴ avmuslimova@mephi.ru

Аннотация. В настоящее время в производстве высокочистых полупроводниковых материалов в РФ применяют фторсодержащие газы высокой чистоты, суммарное содержание примесей в которых не должно превышать 10 ppm при содержании основного вещества 99,999%. В связи с этим существует необходимость определения примесей во фторсодержащих газах, в частности в гексафториде вольфрама, с низким пределом обнаружения. В ходе исследования количественного состава газа возникает потребность в очистке сбросных вод от вольфрама, предельно допустимая концентрация которого в водных объектах составляет 0,05 мг/л. Перспективным направлением является разработка сорбентов на основе целлюлозы, сорбционные свойства которой общепризнаны и исследованы во многих работах. Известно, что интеграция целлюлозы в различные подложки значительно повышает их сорбционную емкость. Одним из основных способов применения таких композиционных материалов считается погружение в раствор, содержащий ценный компонент, преимуществами являются высокая сорбционная емкость в сравнении с другими природными сорбентами, меньшая себестоимость и экологичность в сравнении с материалами с большей сорбционной емкостью. В настоящей работе предложен способ получения композиционного материала в виде целлюлозосодержащего покрытия на углеродном волокне, включающий стадии промывки и сушки анода и катода, электрохимического осаждения на аноде целлюлозосодержащих покрытий при ступенчатом увеличении напряжения, промывки анодных осадков и сушки до постоянной массы. Толщина покрытия после трех циклов осаждения составила 19,1–21,2 мкм. Исследования поверхности методом сканирующей электронной микроскопии показали, что материал являлся макропористым с максимумом распределения пор в диапазоне 0,5–2,0 мкм. Содержание вольфрама в растворах определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанный плазмой. Сорбционная емкость композиционного материала при величине водородного показателя pH 2, температуре раствора 20°C составила 15,1–16,7 мг/г. Предположено, что сорбция вольфрама из кислых растворов протекала преимущественно по механизму физической сорбции и в меньшей степени анионного обмена.

Ключевые слова: целлюлоза, углеродное волокно, композиционный материал, вольфрам, изотерма сорбции

Благодарности: Работа проводилась при финансовой поддержке Минобрнауки России, научно-технический отчет «Лаборатория физико-химических методов анализа высокочистых фторсодержащих газов для электроники и интегральной фотоники», шифр научной темы FSWU-2022-0020.

Для цитирования: Чубенко Я.Б., Гузеев В.В., Молоков П.Б., Муслимова А.В. Применение целлюлозосодержащего композиционного материала для извлечения вольфрама из кислых растворов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 31–44. doi: 10.17223/24135542/38/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/3

Application of a cellulose-containing composite material for tungsten extraction from acidic solutions

**Iana B. Chubenko¹, Vitaliy V. Guzeev²,
Petr B. Molokov³, Alexandra V. Muslimova⁴**

^{1, 2, 3, 4}Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhI”, Seversk, Russian Federation

¹yana-sti@bk.ru

²vvguzeev@mephi.ru

³pbtmolokov@mephi.ru

⁴avmuslimova@mephi.ru

Abstract. Currently, high-purity fluorine-containing gases are used in the production of high-purity semiconductor materials in the Russian Federation. The total content of impurities in them should not exceed 10 ppm with a main substance content of 99.999%. In this regard, there is a need to determine impurities in fluorine-containing gases, in particular, in tungsten hexafluoride, with a low detection limit. During the study of the quantitative composition of the gas, there is a need to purify waste water from tungsten, the maximum permissible concentration of which in water objects is 0,05 mg/l. A promising direction is the development of sorbents based on cellulose, the sorption properties of which are generally recognized and studied in many works. It is known that the integration of cellulose into various substrates significantly increases their sorption capacity. One of the main methods of using such composite materials is considered to be immersion in a solution containing a valuable component, the advantages are high sorption capacity in comparison with other natural sorbents, lower cost and environmental friendliness in comparison with materials with higher sorption capacity. In this paper, a method for producing a composite material in the form of a cellulose-containing coating on carbon fiber is proposed, including the stages of washing and drying the anode and cathode, electrochemical deposition of cellulose-containing coatings on the anode with a stepwise increase in voltage, washing the anode deposits and drying to a constant weight. The coating thickness after three deposition cycles was 19,1 – 21,2 μm . Surface studies using scanning electron microscopy showed that the material was macroporous with a maximum pore distribution in the range of 0,5 – 2,0 μm . The tungsten content in solutions was determined using a mass spectrometer with inductively coupled plasma. The sorption capacity of the composite material at pH 2 and a solution temperature of 20 °C was 15,1 – 16,7 mg/g. It was assumed that

the sorption of tungsten from acidic solutions occurred primarily by the mechanism of physical sorption and, to a lesser extent, of anion exchange.

Keywords: cellulose, carbon fiber, composite material, tungsten, sorption isotherm

Acknowledgments: The work was done with the financial support of the Ministry of High Education and Science of the Russian Federation, scientific and technical report "Laboratory of physicochemical methods for analyzing high-purity fluorine-containing gases for electronics and integrated photonics", scientific topic code FSWU-2022-0020.

For citation: Chubenko, I.B., Guzeev, V.V., Molokov, P.B., Muslimova, A.V. Application of a cellulose-containing composite material for tungsten extraction from acidic solutions. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 31–44. doi: 10.17223/24135542/38/3

Введение

В настоящее время в производстве высокочистых полупроводниковых материалов в России применяют фторсодержащие газы высокой чистоты, выпускаемые ООО «Пермская химическая компания», АО «Астор», АО «Галополимер» и АО «СХК» [1, 2]. Сложность производства этих газов обусловлена применением элементного фтора и высокими требованиями к чистоте продуктов, например для гексафторида вольфрама (ГФВ) суммарное содержание примесей не должно превышать 10 ppm при содержании основного вещества 99,999%. Поэтому актуальной является задача определения примесей в ГФВ с низким пределом обнаружения.

В работах [3, 4] отмечено, что из-за различных физических и химических свойств примесей требовалось одновременное применение нескольких методов анализа. В комбинации с методом ИК-спектрометрии использовали хроматографический метод с обратной продувкой, при этом анализируемый газ на предколонке отделяли от матричного газа и после переноса примесей на аналитическую колонку перенаправляли в обратном направлении к сбросу или отдельной колонке для эффективного разделения [5]. ГФВ улавливали 1 M раствором NaOH в абсорберах. В результате актуальность приобрела проблема очистки сбросных вод от вольфрама, ПДК которого в водных объектах составляет 0,05 мг/л [6].

В работе [7] предложен способ очистки сточных вод от вольфрама с использованием сульфатовосстанавливающих бактерий со степенью извлечения до 98,5%, однако этот способ требовал присутствия органической среды, включающей керосин и олеиновую кислоту. В работе [8] для извлечения ионов вольфрама применили анионит с макропористой структурой. Приведены закономерности процесса сорбции на анионите АМ-2Б негидратированных полианионов состава $W_nO_{3n+a}^{2a-}$, предположено, что вольфрам перемещался подвижным анионом HWO_4^- в зерно анионита, затем происходила полимеризация поглощенных вольфрамат-ионов от границы вглубь зерна.

Селективностью по отношению к вольфраму обладают минеральные и органические иониты с гидроксильными группами. В работе [9] извлекали вольфрам в виде полианионов активированным углем и анионитами АМ-2Б

и АМП. Отмечено, что степень десорбции вольфрама возрастала при увеличении щелочности раствора. Емкость анионита АМП по вольфраму при pH раствора 5 составляла около 100 мг/г [10]. В другом исследовании вольфрам извлекали анионитом АВ-17-8 [11]. Перечисленные способы были эффективными, но требовали значительных расходов на сорбент. Поэтому в работе [12] предложен доступный природный сорбент – бентонитовая глина. Отмечается, что процесс сорбции протекал при pH 5 с величиной сорбционной емкости (СЕ) 4–8 мг/г. Исследованы также мезопористые сорбенты на основе кремнеземов, модифицированных гидразидными группами на основе трет-карбоновых кислот, с СЕ по вольфраму 68,02 ммоль/г при pH раствора 3 [13]. Однако, доступные варианты сорбентов, как правило, не обладали достаточной СЕ по вольфраму.

Перспективным направлением является разработка сорбентов на основе целлюлозы, сорбционные свойства которой общепризнаны и исследованы во многих работах [14–17]. Известно, что интеграция целлюлозы в различные подложки значительно повышает их СЕ [18]. В работе [19] отмечено, что основой для получения композиционных материалов (КМ) может являться углеродное волокно (УВ), такие материалы эффективно применяются в гидрометаллургии для извлечения из сточных вод ценных компонентов, в медицине и во многих отраслях промышленности [20, 21]. Преимущества УВ – развитая активная поверхность, радиационная стойкость и электрическая проводимость [22, 23]. Основными способами применения таких КМ считаются погружение в раствор, содержащий ценный компонент, и размещение над образцами почвы или биологическими образцами для сорбции летучих веществ [24].

Цель настоящей работы – разработка композиционного материала в виде целлюлозосодержащего покрытия на углеродном волокне, имеющего потенциал для применения в промышленности с учетом высокой сорбционной емкости в сравнении с другими природными сорбентами, меньшей себестоимости и экологичности в сравнении с материалами с большей емкостью по отношению к вольфраму.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья для получения КМ использовали хлопковую целлюлозу по ГОСТ 595–79 со степенью полимеризации $2\ 190 \pm 109$, с содержанием целлюлозы $(99,1 \pm 0,3)\%$, воды $(0,5 \pm 0,1)\%$ и нерастворимых в H_2SO_4 остатков $(0,4 \pm 0,02)\%$. В качестве токопроводящей подложки использовали УВ Бусофит-Т производства ОАО «СветлогорскХимволокно» с характеристиками, приведенными в табл. 1.

Целлюлозосодержащие покрытия на УВ получали электрохимической обработкой УВ в охлажденном растворе целлюлозы по схеме, представленной на рис. 1.

Процесс протекал в электрохимической ячейке из фторопласта с рубашкой водяного охлаждения, для равномерного распределения температуры

в объеме электролита состава 5% $Zn(OH)_2$ / 10% NaOH / 10% $(NH_2)_2CO$ использовали лопастную мешалку. Выпрямительное устройство обеспечивало регулировку выходного напряжения с шагом 5 В / 180 с. Плотность тока изменялась в диапазоне от 0,15 до 1,2 mA/cm^2 . Каждый цикл обработки составлял 15 мин. Анодные осадки промывали раствором щелочи, дистиллированной водой и сушили при 50°C.

Таблица 1

Характеристики углеродного волокна Бусофит-Т

Характеристика, ед. изм.	Значение
Диаметр элементарного волокна, мкм	6–10
Удельная поверхность, m^2/g	700–900
Объем сорбционных пор, cm^3/g	0,3–0,9
Удельное электрическое сопротивление, $Om \cdot cm$	0,50–2,00
Толщина нетканого материала, мм	2,0–3,0

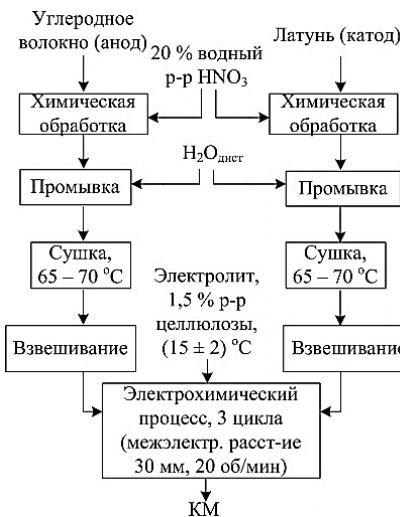


Рис. 1. Схема синтеза композиционного материала

Измерение массы материалов и химических реагентов проводили на аналитических весах CAUY-220 (CAS, Республика Корея) с наибольшим пределом взвешивания 220 г, дискретностью 0,0001 г, I Специальный класс точности по ГОСТ Р 53228–2008. Высушивание проводили в воздушном стерилизаторе ГП 40 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) с диапазоном задаваемых температур от +50 до +200°C.

Поверхность КМ после электрохимической обработки исследовали сканирующим электронным микроскопом VEGA 3SBH (Tescan, Чехия). Содержание вольфрама в растворах определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6200 (Thermo Scientific, США) по длине волны 237,71 нм. КМ после сорбции исследовали с помощью ИК-Фурье-спектрометра IR8000, Ge-KBr, 0,5 cm^{-1} . Каждое определение

проводили не менее двух раз, результаты определений усредняли. Погрешность определений при двух параллельных измерениях не превышала 5%.

Результаты и обсуждение

Микрофотографии поверхности КМ представлены на рис. 2. В начале процесса наблюдалось осаждение сферических агломератов целлюлозы диаметром от 0,5 до 3 мкм (рис. 2, *а*, *б*). С течением времени количество агломератов возрастало, частицы увеличивались и приобретали произвольную форму (рис. 2, *в*). Через 15 мин при напряжении 25 В образовывался осадок с системой сферических пор, повторявшей рельеф УВ с наибольшей высотой неровностей профиля 2 мкм (рис. 2, *г*). Изолированные поры имели замкнутый вид и развитую внутреннюю поверхность. Наблюдали сращивание волокон УВ с помощью покрытия.

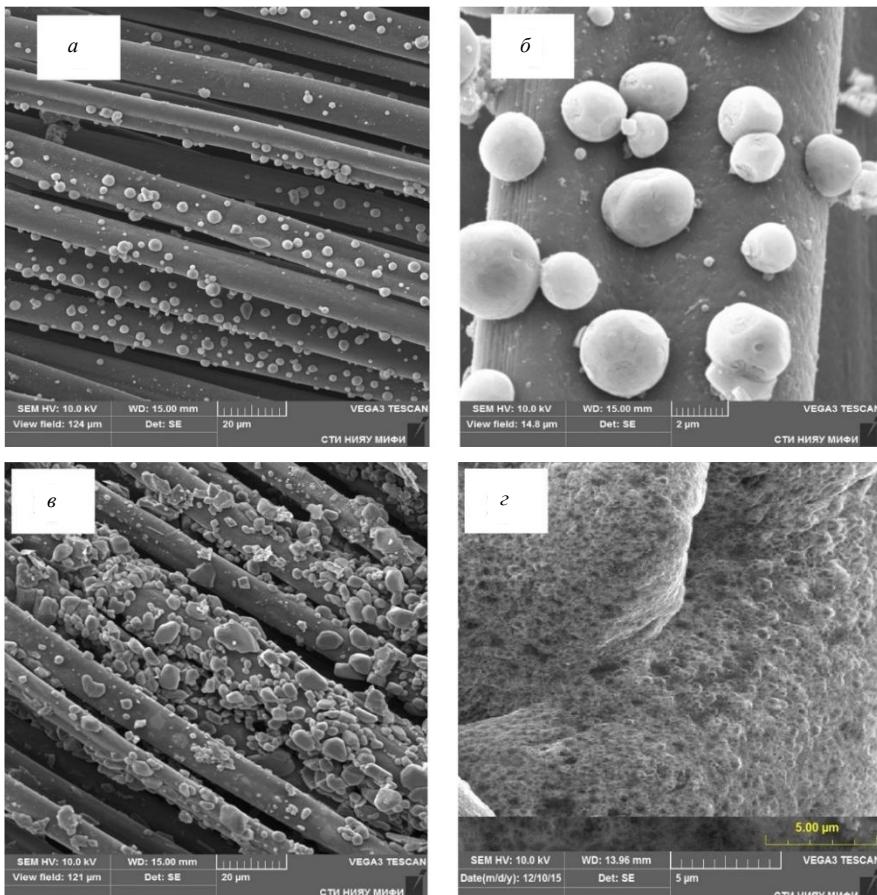


Рис. 2. Микрофотографии поверхности углеродного волокна после электрохимической обработки: *а* – $U = 5$ В, $\tau = 2$ мин; *б* – $U = 5$ В, $\tau = 2$ мин; *в* – $U = 10$ В, $\tau = 5$ мин; *г* – $U = 25$ В, $\tau = 15$ мин

Полученные КМ являлись макропористыми с максимумом распределения пор в диапазоне 0,5–2,0 мкм. Формирование такой структуры было обусловлено активным выделением кислорода на аноде. Толщина покрытия после трех циклов осаждения составила 19,1–21,2 мкм.

Навески КМ массой 1,5 г помещали в 90 мл раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, величину pH корректировали, объем доводили до 100 мл, колбы плотно закрывали. Процесс сорбции проводили в диапазоне pH от 1 до 10 при температуре раствора 22–23°C. Через 72 ч КМ извлекали и определяли содержание вольфрама в растворах. Зависимость СЕ КМ от pH растворов представлена на рис. 3.

СЕ, мг W/г

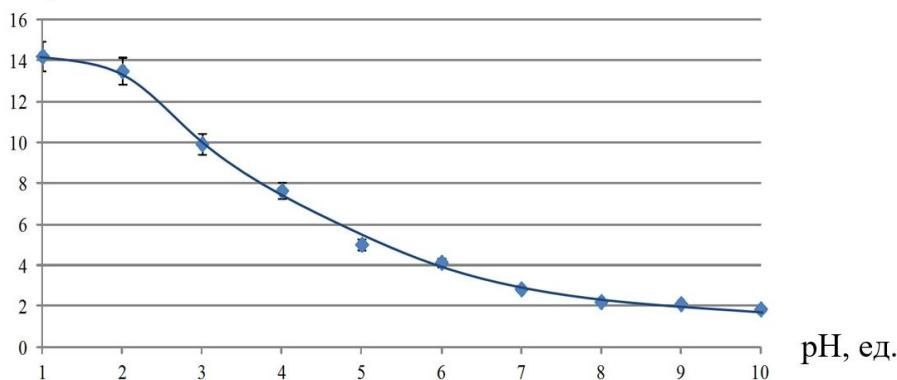


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости композиционного материала от pH процесса сорбции

СЕ по W, мг/г

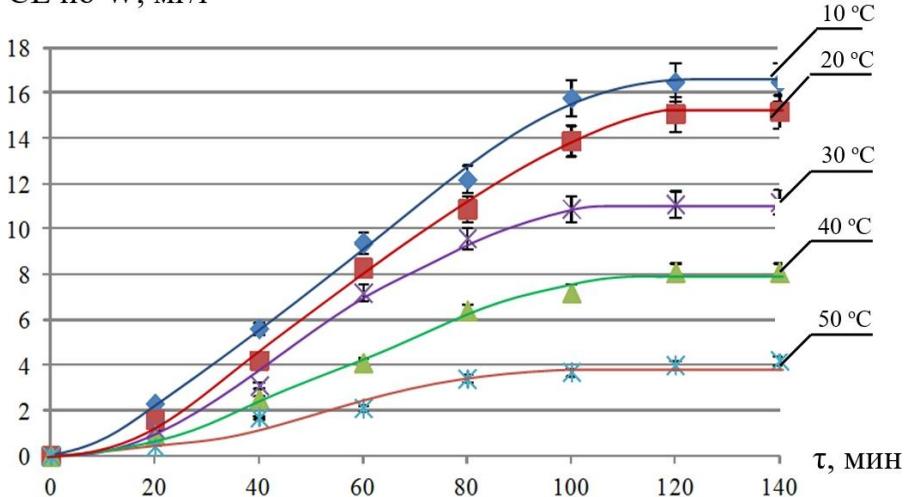


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости композиционного материала от температуры при pH 2

КМ обладал наибольшей СЕ по отношению к вольфраму в интервале значений pH 1–3 (более 10 мг/г). СЕ снижалась с увеличением щелочности раствора, что согласовывалось с известными данными [9, 10]. С целью определения зависимости СЕ от температуры был проведен ряд экспериментов при термостатировании растворов до 50°C, скорости перемешивания 100 об/мин, pH 2 (рис. 4).

Заполнение поверхности сорбента протекало плавно, что позволило выдвинуть предположение о физическом характере сорбции. При охлаждении раствора достигалась максимальная СЕ ($16,5 \pm 0,8$) мг/г, для насыщения КМ требовалось не менее двух часов. При повышении температуры раствора СЕ снижалась в связи с десорбцией адсорбированных на поверхности КМ молекул при их возрастающей подвижности.

Для построения изотермы сорбции вольфрама процесс проводили в течение 120 мин при термостатировании растворов при 20°C, скорости перемешивания 100 об/мин, pH 2. Экспериментальные данные и модельные изотермы сорбции представлены на рис. 5.

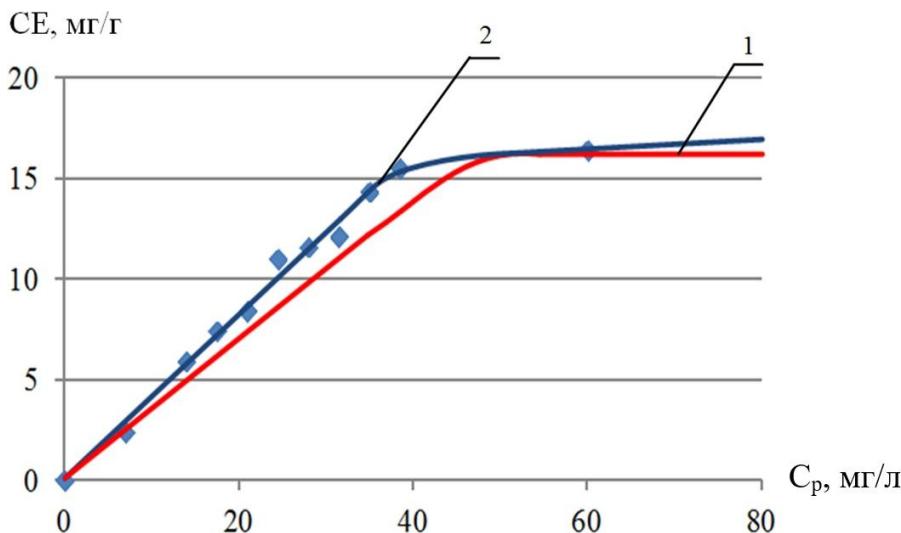


Рис. 5. Сравнение экспериментальных данных с модельными изотермами сорбции вольфрама композиционным материалом при pH 2:
1 – изотерма Лэнгмюра; 2 – изотерма Фрейндлиха

Величину максимальной СЕ установили обработкой изотермы сорбции по уравнению Лэнгмюра (табл. 2).

Таблица 2

Параметры изотерм сорбции вольфрама композиционным материалом при pH 2

Вид изотермы	СЕ _∞ , мг/г	К	1/n	<i>r</i> ²
Лэнгмюра	15,9	К _Л = 1,0085 л/мг	–	0,89
Фрейндлиха	–	К _Ф = 1,0113 (мг/г)/(л/мг) ^{1/n}	0,64	0,97

Обработка методом наименьших квадратов подтвердила возможность применения уравнения Фрейндлиха с коэффициентом корреляции 0,97 для описания процесса сорбции вольфрама. Модель изотермы Лэнгмюра с коэффициентом корреляции 0,89 не являлась достаточно точной, – это означало, что поверхность КМ не была энергетически однородной, и в процессе сорбции происходило первоначальное заполнение адсорбционных центров с наименьшей энергией. Имело место протекание полимолекулярной адсорбции. Степень извлечения вольфрама составила 86%.

ИК-спектры УВ до электрохимической обработки и после сорбции вольфрама представлены на рис. 6. На ИК-спектре КМ по сравнению с исходным были выявлены валентные колебания связанных водородной связью и свободных гидроксильных групп в области $3\ 400\text{--}3\ 200\text{ cm}^{-1}$. Область $3\ 000\text{--}2\ 800\text{ cm}^{-1}$ описывала валентные колебания С–Н-связей. В области $1\ 740\text{ cm}^{-1}$ наблюдали полосу валентных колебаний карбоксиметильной группы, в области $1\ 427\text{ cm}^{-1}$ – плоскостных колебаний гидроксильной группы. Совокупность пиков определяла колебания связей С–С в области $970\text{--}1\ 035\text{ cm}^{-1}$. Валентным колебаниям связи С–О в группе СН–ОН соответствовала полоса 1060 cm^{-1} . Эти признаки являлись характерными для целлюлозы в составе КМ.

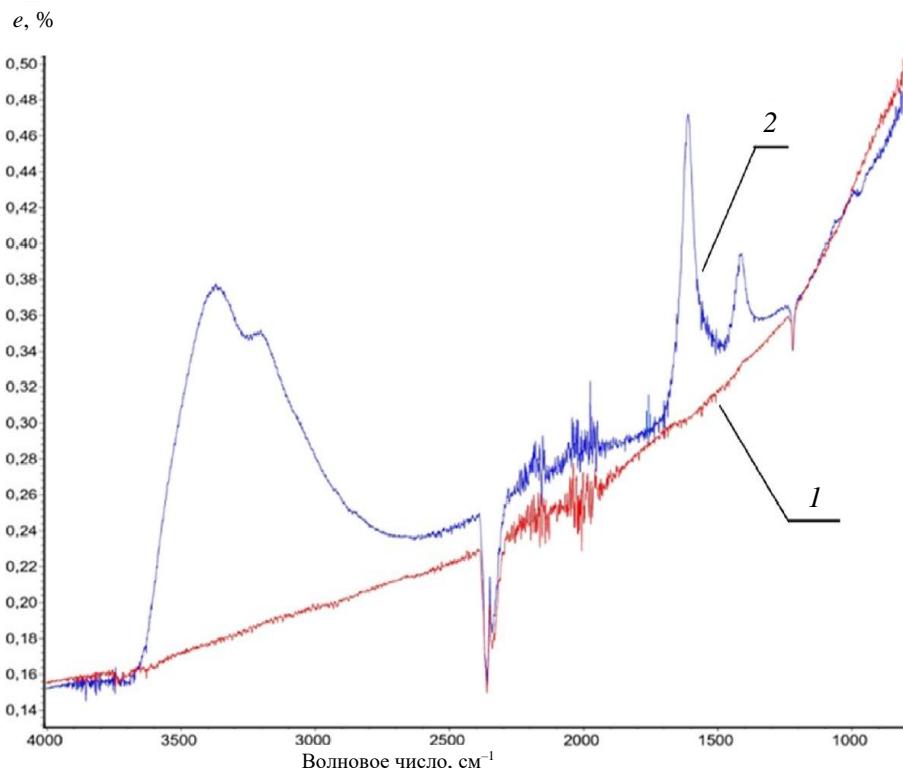


Рис. 6. ИК-спектр углеродного материала: 1 – до электрохимической обработки в растворе целлюлозы; 2 – композиционный материал после сорбции вольфрама

С учетом протекания физической сорбции выраженные свойства адсорбированного вещества и КМ должны были сохраниться. Анализ ИК-спектров выявил в составе КМ после сорбции соединение состава $WO_3 \cdot 0,5H_2O$ с полосой поглощения в области $1\,610\,cm^{-1}$ и менее интенсивными полосами в области $930\text{--}950\,cm^{-1}$, что позволило предположить преимущественно физический характер сорбции вольфрама. В меньшей степени процесс протекал по механизму анионного обмена.

Сопоставление полученной для КМ величины СЕ с другими материалами, используемыми для извлечения вольфрама из растворов (анионит АМП – 100 мг/г, мезопористые кремнеземы – 12,51 мг/г, бентонитовая глина – 8 мг/г, оксидный сорбент Fe–Mn – 0,18 мг/г [10, 12, 13]), показало, что КМ имел потенциал для применения в промышленности с учетом высокой СЕ в сравнении с другими природными сорбентами, меньшей себестоимости и экологичности в сравнении с материалами с большей СЕ.

Выводы

В результате работы получен композиционный материал в виде целлюлозосодержащего покрытия толщиной 19,2–21,2 мкм на углеродном волокне. Способ получения включал стадии промывки и сушки анода и катода, электрохимического осаждения на аноде целлюлозосодержащих покрытий при ступенчатом увеличении напряжения с шагом 5 В / 180 с в течение трех циклов, промывки анодных осадков и сушки до постоянной массы. Композиционный материал являлся макропористым с максимумом распределения пор в диапазоне 0,5–2,0 мкм.

Сорбционная емкость композиционного материала в процессе сорбции вольфрама из кислых растворов при величине водородного показателя pH 2, температуре раствора 20°C, перемешивании со скоростью 100 об/мин составила 15,1–16,7 мг/г. Предположено, что сорбция протекала преимущественно по механизму физической сорбции и в меньшей степени анионного обмена. Сопоставление с исследованными к настоящему времени сорбентами показало, что композиционный материал имеет потенциал для применения с учетом высокой сорбционной емкости в сравнении с другими природными сорбентами, меньшей себестоимости и экологичности в сравнении с материалами с большей сорбционной емкостью.

Список источников

1. Пат. 2206499 С1 Российская Федерация, МПК B01D 53/02, B01D 53/04, B01J 20/18. Способ очистки газообразного трифторида азота / Игумнов С.М., Харитонов В.П.; заявитель и патентообладатель Игумнов С.М. № 2002105042/12; заявл. 26.02.2002; опубл. 20.06.2003, бюл. № 4.
2. Пат. 2744357 С1 Российская Федерация, МПК C01B 21/083, F25J 3/08, C07C 17/38. Способ очистки трифторида азота от примеси тетрафторида углерода / Чолач А.Р., Яковин Д.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» № 2020123306; заявл. 14.07.2020; опубл. 05.03.2021, бюл. № 7.

3. Королев Ю.М. Фторидный передел в технологии вольфрама. М. : Спутник +, 2018. 152 с.
4. Красовский А.И. Фторидный процесс получения вольфрама. М. : Наука, 1981. 260 с.
5. Trubyanov M.M. An improved back-flush-to-vent gas chromatographic method for determination of trace permanent gases and carbon dioxide in ultra-high purity ammonia // Journal of Chromatography A. 2016. Vol. 1447. P. 129–134.
6. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М., 2021. 988 с. URL: https://ds278-krasnoyarsk-r04.gosweb.gosuslugi.ru/netcat_files/19/8/SP123685_21_0.pdf
7. А.с. АС 922088 А1 СССР, МПК C02F3/28, C02F3/28, C02F101/20, C02F103/16. Способ очистки сточных вод от ионов вольфрама и молибдена / Илятдинов А.Н., Зайнуллин Х.Н., Смирнова Г.Ф., Галиакбаров М.Ф.; заявитель и патентообладатель Уфимский нефтяной институт № 2864014/29-26; заявл. 03.01.1980; опубл. 23.04.1982, бюл. № 15.
8. Воропанова Л.А., Гетоева Е.Ю. Влияние pH среды на поглощение и кинетику сорбции вольфрама (VI) из водных растворов // Труды СКГМИ (ГТУ). 2000. № 7. С. 134–141.
9. Гетоева Е.Ю. Интенсификация процессов сорбционного извлечения анионов хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI) из водных растворов : дис. канд. техн. наук. Владикавказ, 2015. 178 с.
10. Пат. RU 2230129 С1 Российская Федерация, МПК C22B34/36, 3/24. Способ сорбции вольфрама (VI) / Воропанова Л.А., Гагиева Ф.А., Гагиева З.А., Пастухов А.В.; заявитель и патентообладатель Воропанова Л.А. № 2002125955/02; заявл. 01.10.2002; опубл. 10.06.2004, бюл. № 6.
11. Пат. RU 2633677 С1 Российская Федерация, МПК C22B34/36, C01G41/00, C22B3/12, C22B3/24. Способ переработки растворов после карбонатной переработки вольфрамовых руд / Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Передерин Ю.В., Кантаев А.С.; заявитель и патентообладатель АО «Закаменск» № 2016140095; заявл. 11.10.2016; опубл. 16.10.2017, бюл. № 29.
12. Пат. RU 2176677 С2 Российская Федерация, МПК C22B34/36, 3/24. Способ извлечения вольфрама (VI) из водного раствора / Воропанова Л.А.; заявитель и патентообладатель Воропанова Л.А. № 96116265/02; заявл. 06.10.1998; опубл. 10.12.2001, бюл. № 3.
13. Батуева Т.Д. Мезопористые кремнеземные материалы и их сорбционная способность по отношению к ионам вольфрама (VI) и молибдена (VI) // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 11. С. 1213–1218.
14. Роговин З.А. Химия целлюлозы и ее спутников. М. : Госхимиздат, 1953. 679 с.
15. Mawer S.A. Cellulase Adsorption and Reactivity on a Cellulose Surface from Flow Ellipsometry // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51 (35). P. 11389–11400.
16. Аутлов С.А. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33–41.
17. Никифорова Т.Е. Сольватационно-координационный механизм сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 23–30.
18. Azzouz A. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples // Trends in Analytical Chemistry. 2018. Vol. 108. P. 347–369.
19. Земскова Л.А. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы // Российский химический журнал. 2004. Т. 158, № 5. С. 53–57.
20. Джордано К. Сорбенты и их клиническое применение. Киев : Вища школа, 1989. 400 с.
21. Игумнов М.С. Электрохимические методы извлечения редких, благородных и цветных металлов из вторичного сырья // Российский химический журнал. 1988. Т. 42, № 6. С. 135–142.

22. Симамура С. Углеродные волокна. М. : Мир, 1987. 304 с.
23. Ермоленко И.Н. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск : Наука и техника, 1982. 272 с.
24. Trevino M.J. Nanosorbents as Materials for Extraction Processes of Environmental Contaminants and Others // Molecules. 2022. Vol. 27. P. 2–19.

References

1. Igumnov S.M., Kharitonov V.P. Applicant and patent holder Igumnov S.M. *Method for purifying gaseous nitrogen trifluoride* / Patent RF № 2002105042/12; declared 26.02.2002; published 20.06.2003, bulletin No. 4.
2. Cholach A.R., Yakovlin D.V.; applicant and patent holder Federal State Budgetary Institution of Science "Federal Research Center "Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences". *Method for purifying nitrogen trifluoride from carbon tetrafluoride impurities* / Patent RF No. 2020123306; declared. 14.07.2020; published. 05.03.2021, bulletin No. 7.
3. Korolev Yu.M. *Ftoridnyj peredel v texnologii vol`frama* [Fluoride conversion in tungsten technology]; Sputnik +: Moskva, 2018; P. 115–117.
4. Krasovskij A.I. *Ftoridnyj process polucheniya vol`frama* [The fluoride process of producing tungsten]; Nauka: Moskva, 1981; P. 45–47.
5. Trubyanov M.M. An improved back-flush-to-vent gas chromatographic method for determination of trace permanent gases and carbon dioxide in ultra-high purity ammonia. *Journal of Chromatography A*. 2016, 1447, 129–134.
6. SanPiN 1.2.3685-21. *Gigienicheskie normativy` i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy` obitaniya* [Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans], 2021, P. 590.
7. Author's Certificate, A.S. 922088 A1 CCCP, MPK C02F3/28, C02F3/28, C02F101/20, C02F103/16. *Sposob ochistki stochnyx vod ot ionov vol`frama i molibdena* [Method for purifying wastewater from tungsten and molybdenum ions] / Ilyakeldinov A.N., Zainullin Kh.N., Smirnova G.F., Galiakbarov M.F.; applicant and patent holder Ufa Oil Institute – No. 2864014/29-26; declared 03.01.1980; published 23.04.1982, bulletin No. 15.
8. Voropanova L.A. *Vliyanie rN sredy` na pogloshhenie i kinetiku sorbции vol`frama (VI) iz vodnyx rastvorov* [Effect of pH of the medium on the absorption and sorption kinetics of tungsten (VI) from aqueous solutions] / L. A. Voropanova, E. Yu. Getoeva // *Proceedings of SKGMI (STU)*. 2000. No. 7. P. 134–141.
9. Getoeva E. Yu. *Intensifikaciya processov sorbcionnogo izvlecheniya anionov xroma (VI), molibdena (VI) i vol`frama (VI) iz vodnyx rastvorov* [Intensification of processes of sorption extraction of chromium (VI), molybdenum (VI) and tungsten (VI) anions from aqueous solutions]: dis. ... cand. of Technical Sciences. Vladikavkaz, 2015. P. 178.
10. Voropanova L.A., Gagieva F.A., Gagieva Z.A., Pastukhov A.V. *Method of sorption of tungsten (VI)* / Pat. RU 2230129 C1 Russian Federation, IPC C22B34/36, 3/24. applicant and patent holder L.A. Voropanova – No. 2002125955/02; application 01.10.2002; publ. 06/10/2004, bulletin. No. 6.
11. Dyachenko A.N., Kraidenko R.I., Perederin Yu.V., Kantayev A.S. *Sposob pererabotki rastvorov posle karbonatnoj pererabotki vol`framovyx rud* [Method for processing solutions after carbonate processing of tungsten ores] / Patent. RU 2633677 C1 Russian Federation, IPC C22B34/36, C01G41/00, C22B3/12, C22B3/24.; applicant and patent holder JSC Zakamensk – No. 2016140095; declared 11.10.2016; published 16.10.2017, bulletin No. 29.
12. Voropanova L.A. *Sposob izvlecheniya vol`frama (VI) iz vodnogo rastvora* [Method for extracting tungsten (VI) from an aqueous solution] / Patent. RU 2176677 C2 Russian Federation,

- IPC C22B34/36, 3/24.; applicant and patent holder Voropanova L.A. – No. 96116265/02; declared 06.10.1998; published 10.12.2001, bulletin No. 3.
13. Batueva T.D. Mezoporisty`e kremnezemny`e materialy` i ix sorbcionnaya sposobnost` po otnosheniyu k ionam vol`frama (VI) i molibdена (VI) [Mesoporous silica materials and their sorption capacity with respect to tungsten (VI) and molybdenum (VI) ions] / *Neorganicheskie materialy*, 2019, 55, 11, P. 1213–1218.
 14. Rogovin Z.A. *Chemistry of cellulose and its satellites* [Chemistry of cellulose and its satellites]; Gosximizdat: Moskva, 1953; P. 304–312.
 15. Maurer S.A. Cellulase Adsorption and Reactivity on a Cellulose Surface from Flow Ellipsometry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 35, 11389–11400.
 16. Outlov S.A. Microcrystalline cellulose: structure, properties and areas of application [Microcrystalline cellulose: structure, properties and applications]. *Ximiya rastitel`nogo sy`r`ya*. 2013, 3, P. 33–41.
 17. Nikiforova T.E. Solvation-coordination mechanism of sorption of heavy metal ions by cellulose-containing sorbents from aqueous media [Solvation-coordination mechanism of sorption of heavy metal ions by cellulose-containing sorbents from aqueous media] / *Ximiya rastitel`nogo sy`r`ya*. 2010, 4, P. 23–30.
 18. Azzouz A. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*. 2018, 108, 347–369.
 19. Zemskova L.A. Modified sorption-active carbon fibrous materials [Modified sorption-active carbon fiber materials]. *Ros. Xim. Zh.* 2004, 158, 5, P. 53–57.
 20. Giordano K. *Sorbents and their clinical applications* [Sorbents and their clinical application]; Vishha shkola: Kiev, 1989; P. 21–30.
 21. Igumnov M.S. Electrochemical methods for extracting rare, noble and non-ferrous metals from secondary raw materials [Electrochemical methods of extraction of rare, noble and non-ferrous metals from secondary raw materials]. *Ros. Xim. Zh.* 1988, 42, 6, P. 135–142.
 22. Shimamura S. *Carbon fibers* [Carbon Fibers]; Mir: Moskva, 1987; P. 39–49.
 23. Ermolenko, I.N. *Element-containing carbon fiber materials* [Elemental-containing carbon fiber materials]. Nauka i texnika: Minsk, 1982; P. 158–178.
 24. Trevino, M.J. Nanosorbents as Materials for Extraction Processes of Environmental Contaminants and Others. *Molecules*. 2022, 27, 2–19.

Сведения об авторах:

Чубенко Яна Борисовна – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа высокочистых фторсодержащих газов для электроники и интегральной фотоники Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: yana-sti@bk.ru

Гузеев Виталий Васильевич – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: vvguzeev@mephi.ru

Молоков Петр Борисович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: pbmolokov@mephi.ru

Муслимова Александра Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: avmuslimova@mephi.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Chubenko Iana B. – Junior Researcher of the Laboratory of Physico-Chemical Methods of Analysis of High-Purity Fluorinated Gases for Electronics and Integrated Photonics, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhI” (Seversk, Russian Federation). E-mail: yana-sti@bk.ru.

Guzeev Vitaliy V. – PhD in Technology, Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Materials of Modern Energy, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhI” (Seversk, Russian Federation). E-mail: vvguzeev@mephi.ru

Molokov Petr B. – PhD in Technology, Associate Professor, Head of the Chair of Chemistry and Technology of Materials of Modern Energy, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhI” (Seversk, Russian Federation). E-mail: pbmolokov@mephi.ru.

Muslimova Alexandra V. – PhD in Chemistry, Associate Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Materials of Modern Energy, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhI” (Seversk, Russian Federation). E-mail: avmuslimova@mephi.ru.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 18.12.2024; accepted for publication 29.09.2025
Статья поступила в редакцию 18.12.2024; принята к публикации 29.09.2025

Научная статья
УДК 615.014.47:543.42.062:517.518.826
doi: 10.17223/24135542/38/4

Определение массы компонента в дозированных лекарственных формах методом дифференцирования УФ-спектров поглощения полиномами Чебышева

Татьяна Николаевна Цокова¹, Людмила Ивановна Котлова²

^{1, 2} Тюменский государственный медицинский университет, Тюмень, Россия

¹ tcokova@mail.ru

² tgmu@tyumstu.ru

Аннотация. Представлена методика определения массы лекарственного вещества в дозированных лекарственных препаратах по ультрафиолетовым спектрам поглощения в условиях перекрывания их полос поглощения. Для осуществления методики предварительно получили спектральные характеристики моно-растворов субстанций лекарственного вещества, такие как длина волны максимального поглощения УФ-спектра, значения оптимальных комбинированных коэффициентов полинома, соответствующих единичной концентрации в точках максимального поглощения. Содержание лекарственного вещества в смеси вычисляли по формуле. Приведены примеры использования методики при определении содержания ибупрофена и парацетамола в дозированных лекарственных препаратах в сравнении с методом дифференцирования спектров поглощения полиномами Чебышева.

Ключевые слова: ультрафиолетовый спектр, метод дифференцирования спектров поглощения полиномами Чебышева, ибупрофен, парацетамол

Для цитирования: Цокова Т.Н., Котлова Л.И. Определение массы компонента в дозированных лекарственных формах методом дифференцирования УФ-спектров поглощения полиномами Чебышева // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 45–56. doi: 10.17223/24135542/38/4

Original article
doi: 10.17223/24135542/38/4

Determination of component mass in dosage forms by differentiation of UV absorption spectra by Chebyshev polynomials

Tatyana N. Tsokova¹, Ludmila I. Kotlova²

^{1, 2} Tyumen State Medical University, Tyumen, Russian Federation

¹ tcokova@mail.ru

² tgmu@tyumstu.ru

Abstract. The methodology for determining the mass of drug substance in dosage formulations by ultraviolet absorption spectra is presented. To implement the technique,

preliminary, spectral characteristics of monosolutions of drug substance substances were obtained, such as: wavelength of maximum absorption of UV spectrum, values of optimal combined polynomial coefficients corresponding to unit concentration at points of maximum absorption. The content of drug substance in the mixture was calculated using the formula. Examples of the use of the technique in determining the content of ibuprofen and paracetamol in dosage formulations in comparison with the method of differentiation of absorption spectra by Chebyshev polynomials are given.

Keywords: ultraviolet spectrum, method of differentiation of absorption spectra by Chebyshev polynomials, ibuprofen, paracetamol

For citation: Tsokova, T.N., Kotlova, L.I. Determination of component mass in dosage forms by differentiation of UV absorption spectra by Chebyshev polynomials. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 45–56. doi: 10.17223/24135542/38/4

Введение

Лекарственные препараты стандартизуются по содержанию в них действующего вещества, обуславливающего терапевтический эффект. Для обеспечения правильной дозировки лекарственного вещества необходимо осуществлять анализ его количества с использованием химических, физических, физико-химических и биологических методов.

Массы действующего вещества являются важными характеристиками при производстве таблетированных лекарственных препаратов [1]. Производители должны соблюдать точность дозирования, которая влияет на однородность распределения действующего вещества в таблетках, и контролировать правильность веса таблетки [2].

В последние годы в связи с широким использованием оптических приборов много внимания уделяется физико-химическим методам, в частности методу спектрофотометрии в УФ- и видимой областях. Спектр поглощения вещества является его специфической характеристикой и может быть использован для идентификации компонента смеси [3–6]. На практике непосредственное определение вещества затрудняется тем, что в смесях полосы поглощения перекрываются. При перекрытии их спектральных линий используются разные методы – метод Фирордта [7–9], метод разделения смеси на компоненты [10], метод дифференцирования УФ-спектров без разделения на компоненты [11, 12]. Разновидность метода дифференцирования спектров поглощения – дифференцирование с помощью полиномов Чебышева (ДПЧ) – в условиях перекрытия их спектральных линий описана в работе [13]. В предыдущих наших работах была разработана методика определения концентраций компонентов лекарственных смесей методом ДПЧ [14, 15]. Применяя этот метод, были определены компоненты лекарственных препаратов Папазол, Саридон, Цитрамон-П с высокой точностью. Для расчетов полиномов была написана компьютерная программа [16]. Однако данный метод имеет существенный недостаток, а именно необходимость всегда создавать точную модель лекарственного препарата со всеми его компонентами и при этом соблюдать пропорциональный вклад каждого

компонентом в лекарственную смесь. Несоблюдение этих условий приведет к ошибкам и сделает метод непривлекательным для использования на практике, а иногда и невыполнимым, так как в арсенале исследователя не всегда имеется полный комплект фармацевтических субстанций для моделирования лекарственных смесей.

Цель данной работы – модернизировать метод ДПЧ для определения концентрации любого компонента в лекарственной смеси и рекомендовать его использование на практике. Для выполнения поставленной цели необходимо было обосновать модернизацию (упрощение метода ДПЧ), подтвердить точность определения концентраций действующих лекарственных веществ на примере модельных смесей. Для рекомендаций применения модернизированного метода ДПЧ на практике – провести количественный анализ состава лекарственных таблетированных препаратов на примере ибuproфена и парацетамола.

Материалы и методы

Объектами исследования служили фармацевтические субстанции парацетамола (N-(4-hydroxyphenyl) acetamide) и ибuproфена ((RS)-2-(4-(2-methylpropyl)phenyl)propanoic acid) фармакопейного уровня чистоты, модельные смеси этих лекарственных веществ, лекарственные препараты в виде таблеток, содержащие ибuproфен (И) и парацетамол (П).

Т1. Брустан (П:И = 325:400 мг) серии DFD0487A, производство Сан Фармасьютикал Индастриз Лтд, годен до 01/2025.

Т2. Парацитолгин (П:И = 325:400 мг), серии 10322, производство ОАО «Синтез», регистрационный номер ЛП-006290, годен до 03/2025.

Т3. Некст (П:И = 200:400 мг) серии 851221, производство ОАО «Фармстандарт-Лексредства», регистрационный номер ЛП-001389, годен до 01/2024.

В качестве растворителя был выбран раствор гидроксида натрия (0,1 моль/л NaOH).

Модельные смеси этих таблеток, а также монорастворы из ибuproфена и парацетамола готовили следующим образом. Модельная смесь таблеток была составлена из навесок парацетамола (около 0,01 г), ибuproфена (около 0,01 г). В мерной колбе вместимостью 100 мл с прибавлением 0,1 моль/л гидроксида натрия (NaOH) смесь растворялась до метки (раствор А). Для выполнения условия УФ-спектрального анализа о том, что допустимые значения оптической плотности в спектрах поглощения следует выбирать в интервале 0,2–0,7, использовали дополнительное разведение выбранным растворителем до концентраций порядка 10⁻⁴%.

Метод приготовления растворов таблеток различных производителей

Точные навески около 0,100 г растертых в порошок 20 таблеток помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл и прибавляли 0,1 моль/л NaOH до метки. После перемешивания полученные взвеси фильтровались через обеззоленный фильтр ФМ «Синяя лента». Первая порция 2–3 мл фильтратов отбрасывалась. Полученный раствор разводили до концентраций порядка 10⁻⁴%.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре (СФ-2000) в диапазоне от 200 до 360 нм с шагом 1 нм.

Модифицированный метод дифференцирования полиномами Чебышева УФ спектров поглощения (МДПЧ) [17]

Модифицированный метод дифференцирования полиномами Чебышева УФ-спектров поглощения относится к фармации (аналитической химии), а именно к способу количественного определения действующих веществ в дозированных лекарственных препаратах методом УФ-спектроскопии, заключающемуся в снятии УФ-спектров растворов таблеток (после фильтрования), вычислении аппроксимирующего полинома спектра поглощения, определении комбинированных коэффициентов полинома в точках максимального поглощения и вычислении концентраций компонентов смеси по формуле с учетом их пропорционального содержания в таблетке.

Метод осуществляется в несколько этапов.

1-й этап – приготовление образцов исследуемых препаратов (моноравторы исследуемого вещества, лекарственный препарат, содержащий исследуемое вещество), выбор растворителя.

2-й этап – запись УФ-спектров всех растворов (СФ-2000, СФ-2001). Выполнение требования о том, что допустимые значения оптической плотности в спектрах поглощения соответствуют интервалу 0,2–0,7.

3-й этап – построение графика зависимости ККП от концентрации исследуемого вещества в моноравторах, в точке максимального поглощения УФ-спектра.

4-й этап – запись УФ-спектра вещества (СФ-2000, СФ-2001), содержащегося в лекарственном препарате.

5-й этап – вычисление концентрации вещества в лекарственном препарате по формуле

$$C_i = \frac{KKP_{cмесь} \cdot C_x \cdot m_x (\text{мг})}{KKP_x \cdot m_{cмесь} (\text{мг})} \quad (1)$$

где ККП_{смесь} – КПП всей смеси (на длине волны максимального поглощения вещества), C_x – единичная концентрация вещества при длине волны его максимального поглощения, m_x – заявленная производителем масса вещества в мг, ККП_x – значение оптимального комбинированного коэффициента полинома соответствующего единичной концентрации вещества, $m_{cмесь}$ – масса всей смеси лекарственного препарата в мг.

Результаты и обсуждение

Спектр поглощения модельной смеси, содержащей ибупрофен и парацетамол, а также спектры поглощения субстанций И и П представлены на рис. 1. В качестве растворителя выбран 0,1 М гидроксид натрия NaOH. Полоса поглощения П в области 217 нм перекрывает полосу И в области 222 нм в их смеси, что затрудняет их идентификацию спектрофотометрическим методом. Для таких случаев и используют метод МДПЧ. Рабочая область была выбрана от 210 до 300 нм для всех расчетов.

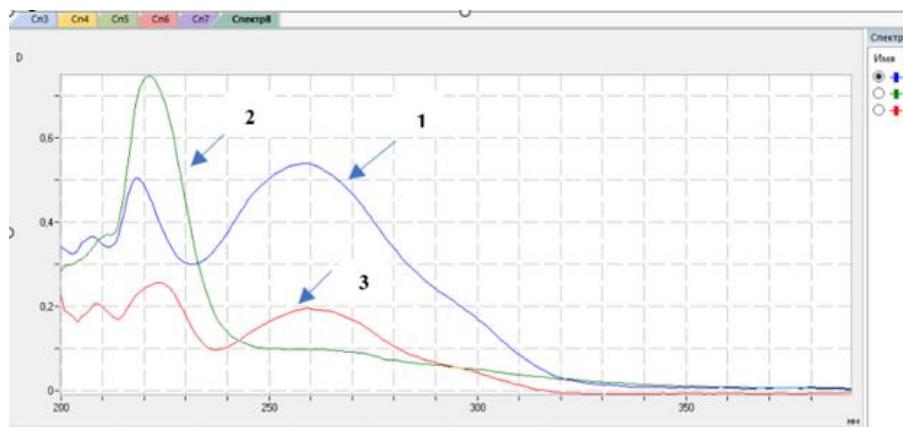


Рис. 1. Монорастворы 0,001% в 0,1 М растворителе NaOH: 1 – парацетамол (max 217 нм), 258 нм; 2 – ибупрофен (max 222 нм); 3 – модельная смесь (max 225 нм, 260 нм) (СФ-2000, шаг сканирования 1 нм)

В табл. 1 представлены уравнения зависимости коэффициентов ККП от концентрации компонента на максимальной длине волны поглощения УФ-спектра. Состав и концентрации модельных смесей представлены в табл. 2.

Концентрации И и П в монорастворах были такими же, как в модельных смесях. ККП находились по компьютерной программе. Оптимальными полиномами во всех случаях были полиномы 9-го порядка.

Коэффициент корреляции r во всех случаях близок к 1, что свидетельствует о сильной корреляционной зависимости.

Таблица 1

Зависимости коэффициентов ККП от концентрации компонента на максимальной длине волны поглощения УФ-спектра

Ибuproфен (222 нм)		Парацетамол (258 нм)	
Уравнение	№	Уравнение	№
Для модельных смесей И с П ККП ₂₂₂ = 1,9872 · 10 ¹¹ – 4,681 · 10 ¹⁵ С Коэффициент корреляции 0,99993	(2)	Для модельных смесей И с П ККП ₂₅₈ = 3,0383 · 10 ¹⁰ + 2,0752 · 10 ¹⁵ С Коэффициент корреляции 0,9934	(3)
Для субстанции И ККП ₂₂₂ = 1,66 · 10 ¹¹ – 1,24 · 10 ¹⁵ С Коэффициент корреляции 0,9991. Для Си = 0,0001% – ККПи = = –289278714285. ΔС = 0,1 · 10 ⁻⁴ %	(4)	Для субстанции П ККП ₂₅₈ = 3,86 · 10 ¹⁰ + 1,32 · 10 ¹⁵ С Коэффициент корреляции 0,9966 Для Сп = 0,0001% – ККПп = = 171042571429. ΔС = 0,1 · 10 ⁻⁴ %	(5)

При использовании метода ДПЧ определили ККП ибупрофена на длине волны 222 нм, ККП парацетамола на длине волны 258 нм в модельных смесях и в лекарственном препарате (таблетки «Некст»). По уравнению (2) вычислили концентрации И в этих смесях, по уравнению (3) – концентрации П. Полученные значения представлены в табл. 2. Абсолютные погрешности концентраций вычисляли, используя уравнения (2) и (3), так как в случаях линейной зависимости $\Delta\text{КПП}$ пропорционально ΔC :

Для ибuproфена $\Delta C = (\Delta \text{ККП}_{222} - 1,9872 \cdot 10^{11}) / (-4,681 \cdot 10^{15})$.

Для парацетамола $\Delta C = (\Delta \text{ККП}_{258} - 3,0383 \cdot 10^{10}) / (2,0752 \cdot 10^{15})$.

$\Delta \text{ККП}_{222}$ и $\Delta \text{ККП}_{258}$ – максимальные разности значений ККП, соответствующие шагу сканирования (2 нм) слева и справа от точек максимумов (222 или 258 нм).

Таблица 2

**Сравнение содержания И и П в модельных смесях,
рассчитанных по графикам и по формуле**

Ибупрофен (222 нм) $C^* \cdot 10^{-4}$, %		Рассчитано по (2), $C \cdot 10^{-4}$, %	Рассчитано по (1), $C \cdot 10^{-4}$, %
1-я смесь	$2,00 \pm 0,10$	$2,02 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,1$
2-я смесь	$4,00 \pm 0,10$	$3,96 \pm 0,04$	$3,82 \pm 0,1$
3-я смесь	$6,00 \pm 0,15$	$6,0 \pm 0,04$	$6,03 \pm 0,1$
Таблетки «Некст»	$3,28 \pm 0,70$	$3,31 \pm 0,04$	$3,11 \pm 0,1$
Парацетамол (258 нм) $C^* \cdot 10^{-4}$, %		Рассчитано по (3), $C \cdot 10^{-4}$, %	Рассчитано по (1), $C \cdot 10^{-4}$, %
1-я смесь	$1,00 \pm 0,10$	$0,93 \pm 0,2$	$1,20 \pm 0,1$
2-я смесь	$2,00 \pm 0,10$	$2,13 \pm 0,2$	$1,80 \pm 0,1$
3-я смесь	$3,00 \pm 0,10$	$2,93 \pm 0,2$	$3,02 \pm 0,1$
Таблетки «Некст»	$1,64 \pm 0,10$	$1,68 \pm 0,2$	$1,27 \pm 0,1$

Примечание. $C^* \cdot 10^{-4}$, % – концентрация вещества в навеске после разведения.

При использовании модифицированного метода предварительно определяли значения единичных концентраций субстрата и соответствующие им ККП_x, которые находили по уравнению (3) для И или по уравнению (4) для П. Найденные значения подставляли в формулу (1). Абсолютная погрешность вычисляемой концентрации (ΔC_i) пропорциональна абсолютной погрешности (ΔC_x) определяемой по графикам (4) или (5).

Результаты расчетов концентраций для модельных смесей (содержащих И и П в соотношении 2:1) и таблеток «Некст», полученных по формуле (1) в сравнении с результатами расчетов по графикам модельных смесей (2) для И и (3) для П представлены в табл. 2.

Анализируя полученные результаты, убеждаемся, что можно получать точные значения (с учетом погрешности) концентраций компонентов смесей как по графикам модельных смесей (2) и (3), так и по формуле (1). Однако алгоритм определения концентрации по формуле модифицированным методом ДПЧ проще и экономичнее на практике, поскольку не требует создания полной модели лекарственных препаратов и будет более востребованным на практике.

**Определение концентрации действующего лекарственного вещества
в дозированных препаратах**

В качестве объектов исследования были выбраны лекарственные препараты, содержащие И и П в разных пропорциях. УФ-спектры поглощения растворов таблеток представлены на рис. 2.

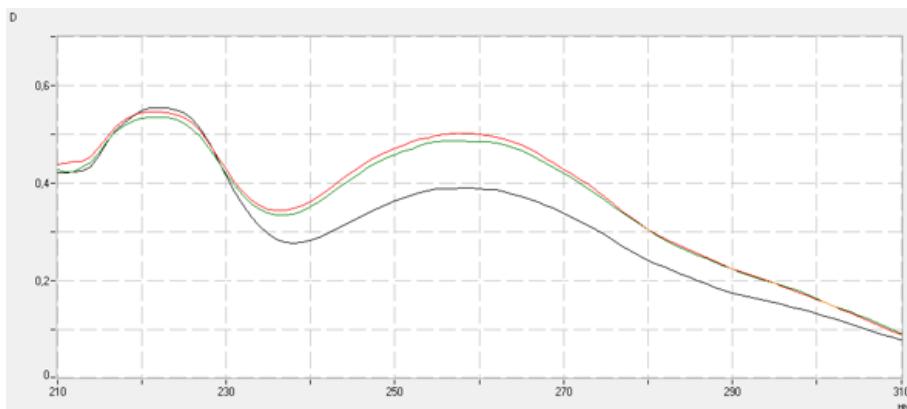


Рис. 2. Спектры поглощения таблеток лекарственных препаратов, содержащих парацетамол и ибупрофен: красный – Брустан (П – 325 мг; И – 400 мг); зеленый – Парацитолгин (П – 325 мг; И – 400 мг); черный – Некст (П – 200 мг; И – 400 мг).

Разведение растворителем 0,1 М NaOH до концентраций 10^{-4} %
(СФ-2000, шаг сканирования 1 нм)

Сравнение УФ-спектров поглощения таблеток от различных производителей (см. рис. 2) с УФ-спектром поглощения модельной смеси, содержащей только И и П (см. рис. 1) показало, что по показателям подлинности содержащего таблеток различий между всеми исследованными препаратами не наблюдается, спектры идентичны.

Для всех исследованных препаратов не зафиксировано наличия примесей и действующих веществ, не соответствующих заявленному составу. Максимумы поглощения (см. рис. 2) имеют разную величину, что объясняется различием содержания И и П – действующих веществ в лекарственных препаратах.

В качестве примера проведем вычисления содержания ибuproфена (222 нм) в лекарственном препарате «Брустан», используя модифицированный метод ДПЧ.

Заявленная производителем масса лекарственных веществ в одной таблетке Брустана: П – 325 мг; И – 400 мг; общая масса действующих лекарственных веществ составляет 725 мг. Учитывая данное соотношение, выберем за единичную концентрацию ибuproфена $C_x = 0,0001\%$. Ибuproфена в этой смеси будет 4 ед., а Парацетамола – 3,25 ед. Всего одна таблетка Брустана будет содержать 7,25 ед. единичных концентраций действующих веществ.

Используя компьютерную программу, найдем значения оптимального комбинированного коэффициента полинома Чебышева для УФ-спектра поглощения таблеток «Брустан» и выпишем его значение в точке максимального поглощения И в смеси:

$$\text{ККП}_{\text{смесь}} (222 \text{ нм}) = 1,4137903 \cdot 10^{12}.$$

На рис. 3 показан фрагмент результатов вычислений ККП (optim PROIZVODNAY – значения в последнем столбце) для таблеток «Брустан»,

полученных с помощью компьютерной программы. Всего файл содержит таблицу из 92 строк и 5 столбцов. Первый столбец – номер точки, второй – длина волны (интервал от 210 до 300 нм), третий $D(c)$ – оптическая плотность, вводимая в программу, четвертый столбец $D^*(c)$ – вычисленная оптическая плотность с помощью полиномов Чебышева; в последнем столбце приведены значения ККП (оптимальный 9-го порядка). Оптимальность порядка полинома выбирается по минимальной ошибке в ходе работы программы.

REST1.txt – Блокнот				
	Файл	Правка	Формат	Вид
	N, lamda, D(c), D*(C), optim		PROIZVODNAY	
1	210	.425668	.4382266	-2.243943E+12
2	211	.421496	.4141437	-6.275982E+07
3	212	.42292	.4113934	1.127201E+12
4	213	.432294	.4225036	1.536317E+12
5	214	.442081	.4416059	1.462819E+12
6	215	.460438	.464198	1.113435E+12
7	216	.485253	.486931	6.01964E+11
8	217	.50409	.5074205	1.472403E+10
9	218	.515496	.5240778	-5.399243E+11
10	219	.525549	.5359622	-9.923742E+11
11	220	.531655	.5426516	-1.299677E+12
12	221	.533665	.5441282	-1.444449E+12
13	222	.533955	.540681	-1.437903E+12
14	223	.532772	.5328227	-1.300563E+12
15	224	.529676	.5212172	-1.059613E+12
16	225	.522034	.5066189	-7.443473E+11
17	226	.509562	.4898264	-3.939405E+11

Рис. 3. Фрагмент распечатки результата расчётов компьютерной программой.

По уравнению (4), для единичной концентрации субстанции ибупрофена 0,0001% найдем ККП₂₂₂ (0,0001%) = 2,89279 · 10¹¹ – значение оптимального комбинированного коэффициента полинома на длине волны максимума поглощения ибупрофена 222 нм, соответствующее его единичной концентрации ($C_x = 0,0001\%$) (см. табл. 1).

Содержание И в таблетке «Брусттан» вычислили по формуле (1):

$$C_I = \frac{-1437903000000 \cdot 0,0001^4}{-289278714286 \cdot 7,25} = 2,74 \cdot 10^{-4} \%,$$

С учетом разведения навесок всех таблеток 0,1 моль/л гидроксидом натрия в 200 раз, концентрации $2,74 \cdot 10^{-4}\%$ будет соответствовать 0,0548 г в навеске. Вычисленные концентрации И и П в других таблетках с использованием того же алгоритма представлены в табл. 3. В первых столбцах для каждого компонента указаны значения массы действующего лекарственного вещества, содержащегося в навеске до разведения ($m^* \pm 0,001$) исследуемой пробы; «рассчитано по (1)» – содержание вещества в исследуемой пробе, рассчитанное по формуле (1); погрешность – относительная погрешность вычисленных значений в процентах.

Таблица 3

Содержание лекарственного вещества в исследуемых пробах

Таблетки	Ибупрофен (222 нм)			Парацетамол (258 нм)		
	Содержание в навеске, г	Рассчитано по (1), г	Отн. погрешность, %	Содержание в навеске, г	Рассчитано по (1), г	Отн. погрешность, %
Брустан	0,0496	0,0548	10,5	0,0402	0,0366	9
Парапитол-гин	0,0430	0,0486	13,0	0,0350	0,0376	7,4
Некст	0,0656	0,0622	5,2	0,0328	0,0294	10,4

Полученные различия в концентрациях действующих веществ не превышают $\pm 15\%$, что является допустимой погрешностью содержания дозированных лекарственных форм [2]. Ошибка вычисления концентрации компонента смеси по формуле складывается из ошибок приготовления растворов к исследованию. Минимизация их позволяет определить концентрацию компонента очень точно, а несоответствие рассчитанных концентраций с предполагаемыми значениями отнести к изготовителям лекарственных препаратов.

Выводы

Главное преимущество модифицированного метода ДПЧ заключается в том, что для его использования не требуется создания полной модели лекарственной смеси. Это позволит снизить трудозатраты и сэкономить фармацевтические субстанции при проведении анализа.

Проведенные исследования позволяют предложить использование метода для определения массы действующих лекарственных веществ модифицированным методом ДПЧ и для других лекарственных дозированных препаратов. Для точного анализа достаточно построить график – зависимость ККП от его концентрации на максимальной длине волны поглощения действующего вещества (чтобы определить ККП_x , соответствующий его единичной концентрации) и вычислить концентрацию с учетом содержания вещества в смеси, получив оптимальный $\text{ККП}_{\text{смеси}}$ по УФ-спектру поглощения.

Подводя итог проделанной работе, можно сделать вывод, что предложенный нами модифицированный метод ДПЧ определения массы компонента в дозированных лекарственных формах по УФ-спектрам поглощения не представлен в научных работах других авторов, и нами была подана заявка на изобретение [17], которая получила положительный отзыв.

Список источников

1. ОФС.1.4.1.0015.15 ГФ ХIII. Общая фармакопейная статья. Таблетки // Институт фармакопеи и стандартизации в сфере обращения лекарственных средств. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/1/1-4/1-4-1-lekarstvennye-formy/tabletki-/>

2. ОФС 1.4.2.0009.15. Однородность массы дозированных лекарственных форм // Институт фармакопеи и стандартизации в сфере обращения лекарственных средств. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/1/1-4/1-4-2/odnorodnost-massy-dozirovannykh-lekarstvennykh-form/>
3. Новикова М.Ю. и др. Разработка методики определения компонентов новых комбинированных анальгетиков // Научные ведомости. Сер. Медицина. Фармация. 2012. № 10-3 (129). С. 69–78.
4. Кинев М.Ю. и др. Разработка методики количественного определения триазавирина в водных растворах с использованием метода спектрофотометрии // Бюллентень сибирской медицины. 2014. № 13 (3). С. 132–136.
5. Устинова И.Е., Согачева Е.В. Показатели качества и особенности анализа таблеток (на примере таблеток кальция глюконата) // Студенческий научный форум : материалы XII Междунар. студенческой науч. конф. URL: <https://scienceforum.ru/2020/article/2018020541>
6. Олейник О.А. и др. Определение состава лекарственных препаратов методом ИК-спектроскопии // Студенческий научный форум : материалы X Междунар. студенческой науч. конф. URL: <https://scienceforum.ru/2018/article/2018006960>
7. Лизунова Г.М., Ямбулатова Е.В. Обзор методов количественного определения алкалоидсодержащих лекарственных препаратов // Молодой ученый. 2013. № 5. С. 187–192.
8. Федерякина А.С., Родионова Р.А. Применение производной спектрофотометрии для количественного определения действующих веществ лекарственного средства «Параскофен» // Вестник фармации. 2009. № 44 (2). С. 31–42.
9. Mukkawi R. et al. Spectrophotometric Method for the Simultaneous Analysis of Diclofenac Sodium and Lidocaine Hydrochloride in Bulk and Dosage Forms // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2021. Vol. 55. P. 831–834. doi: 10.1007/s11094-021-02503-z.
10. Крупина Н.А. и др. Обнаружение и определение лекарственных веществ нейтрального и основного характера в крови (сыворотке) газохроматографическим методом с использованием азотно-фосфорного детектора // материалы VI Всерос. съезда судебных медиков. М.–Тюмень, 2005. URL: <https://www.forens-med.ru/book.php?id=3220>
11. Волокитина Д.С. и др. Применение производной спектрофотометрии для определения нового биологически активного соединения производного хиназолина в таблетках // Здоровье и образование в XXI веке. 2017. № 19 (9). С. 215–218.
12. Замараева А.И. и др. Использование производной спектрофотометрии для качественного анализа 5-нитроимидазолов в мягких лекарственных формах // Наукасфера. 2022. № 6 (1). С. 60–66.
13. Вергейчик Е.Н. Разработка методов производной и дифференциальной спектрофотометрии для анализа лекарственных средств : автореф. дис. ... д-ра фарм. Наук : 15.00.02. М., 1988. 33 с.
14. Цокова Т.Н., Котлова Л.И. Валидация методики количественного анализа компонентов смеси лекарственных препаратов методом производных УФ спектров поглощения с применением полиномов Чебышева // Вопросы обеспечения качества лекарственных средств. 2021. № 3 (33). С. 10–16.
15. Цокова Т.Н., Котлова Л.И. Количественное определение концентрации лекарственных веществ в таблетках цитрамона методом дифференцирования спектров поглощения полиномами Чебышева // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2022. Т.15 (2). С. 206–213. doi: 10.17516/1998-2836-0285
16. Свидетельство № 2020660335 РФ. Цокова Т.Н., Котлова Л.И. Автоматизированный способ разделения полос поглощения при спектрофотометрическом анализе лекарственных смесей. Опубл. 02.09.2020.
17. Заявка № 2024105143 РФ. Цокова Т.Н., Котлова Л.И. Способ вычисления массы действующих веществ в дозированных лекарственных формах по ультрафиолевым спектрам поглощения. Дата поступления: 29.02.2024.

References

1. OFS.1.4.1.0015.15 GF XIII [OFFSET.1.4.1.0015.15 GF XIII].
2. OFS 1.4.2.0009.15 *Odnorodnost` massy` dozirovanny`x lekarstvenny`x form* [OFS 1.4.2.0009.15 Uniformity of mass of metered dosage forms].
3. Novikova M.Yu et al. *Razrabotka metodiki opredeleniya komponentov novy`x kombinirovanny`x anal`getikov* [Development of a methodology for determining the components of new combined analgesics]. Nauchny`e vedomosti. Seriya Medicina. Farmaciya. 2012, 10 (129), 18/3, P. 69–79.
4. Kinev M.Yu. et al. *Razrabotka metodiki kolichestvennogo opredeleniya triazavirina v vodny`x rastvorax s ispol`zovaniem metoda spektrofotometrii* [Development of a technique for the quantitative determination of triazavirin in aqueous solutions using the spectrophotometry method]. Byulleten` sibirskoj mediciny. 2014, 13(3), P. 132–136.
5. Ustinova I.E., Sogacheva E.V. Pokazateli kachestva i osobennosti analiza tabletok (na primere tabletok kal`ciya glukonata). [Quality indicators and features of tablet analysis (on the example of calcium gluconate tablets)]. *Materialy XII Mezhdunarodnoj studencheskoy nauchnoj konferencii "Studencheskij nauchny`j forum"*. <https://scienceforum.ru/2020/article/2018020541> (data obrashheniya: 02.02.2023).
6. Olejnik O.A. et al. Opredelenie sostava lekarstvenny`x preparatov metodom IK- spektroskopii [Determination of the composition of drugs by IR spectroscopy]. *Materialy X Mezhdunarodnoj studencheskoy nauchnoj konferencii "Studencheskij nauchny`j forum"*. <https://scienceforum.ru/2018/article/2018006960> (data obrashheniya: 24.08.2022).
7. Lizunova G.M., Yambulatova E.V. Obzor metodov kolichestvennogo opredeleniya alkaloidsoderzhashhix lekarstvenny`x preparatov [Review of methods for the quantitative determination of alkaloid-containing drugs]. *Molodoj ucheny`j*. 2013, 5, P. 187–192.
8. Federyakina A.S., Rodionova R.A. Primenenie proizvodnoj spektrofotometrii dlya kolichestvennogo opredeleniya dejstvuyushhix veshhestv lekarstvennogo sredstva «Paraskofen» [Application of derivative spectrophotometry for quantitative determination of active substances of the drug "Paraskofen"]. *Vestnik farmacii*. 2009, 44(2), P. 31–42.
9. Mukkawi R. et al. Spectrophotometric method for simultaneous analysis of diclofenac sodium and lidocaine hydrochloride in bulk and dosage forms. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s11094-021-02503-z>
10. Krupina N.A. et al. Obnaruzhenie i opredelenie lekarstvenny`x veshhestv nejtral`nogo i osnovnogo xaraktera v krovi (sy`vorotke) gazoxromatograficheskim metodom s ispol`zovaniem azotno-fosfornogo detektora [Detection and determination of medicinal substances of a neutral and basic nature in blood (serum) by gas chromatographic method using a nitrogen-phosphorus detector]. *Mat. VI Vseross. s`ezda sudebny`x medikov. M.-Tyumen`*, 2005. <https://www.forens-med.ru/book.php?id=3220>
11. Volokitina D.S. et al. Primenenie proizvodnoj spektrofotometrii dlya opredeleniya novogo biologicheski aktivnogo soedineniya proizvodnogo xinazolina v tabletakh [Application of derivative spectrophotometry to determine a new biologically active compound of a quinazoline derivative in tablets]. *Zdorov`e i obrazovanie v XXI veke*. 2017, 19, 9, P. 215–218.
12. Zamaraeva A.I. et al. Ispol`zovanie proizvodnoj spektrofotometrii dlya kachestvennogo analiza 5-nitroimidazolov v myagkix lekarstvenny`x formax [The use of derivative spectrophotometry for the qualitative analysis of 5-nitroimidazoles in mild dosage forms]. *Naukasfera*, 2022, 6(1), P. 60–66.
13. Vergejchik E.N. *Razrabotka metodov proizvodnoj i differencial`noj spektrofotometrii dlya analiza lekarstvenny`x sredstv: avtoref. diss dok. farm. nauk: 15.00.02 / 1-j Mosk. med. in-t im. I. M. Sechenova*. [Development of methods of derivative and differential spectrophotometry for the analysis of medicines: abstract. diss doc. Pharm. sciences: 15.00.02 / 1st Moscow med. I. M. Sechenov Institute]. Moskva, 1988. 33.
14. Czokova T.N., Kotlova L.I. Validaciya metodiki kolichestvennogo analiza komponentov smesi lekarstvenny`x preparatov metodom proizvodny`x UF spektrov pogloshheniya s

- применением полиномов Чебышева [Validation of the methodology of quantitative analysis of the components of a mixture of drugs by the method of derivatives of UV absorption spectra using Chebyshev polynomials]. *Voprosy obespecheniya kachestva lekarstvennyx sredstv*. 2021, 3(33), P. 10–16.
15. Czokova T.N., Kotlova L.I. Kolichestvennoe opredelenie koncentracii lekarstvennyx veshhestv v tabletkax citramona metodom differencirovaniya spektrov pogloshcheniya polinomami Chebysheva. *Zhurn. Sib. feder. un-ta. «Ximiya»*, 2022, T.15(2). P.206–213. DOI: 10.17516/1998-2836-0285. [Quantitative determination of the concentration of medicinal substances in citramon tablets by the method of differentiation of absorption spectra by Chebyshev polynomials]. *Zhurn. Sib. Feder. Un-ta. «Ximiya»*, 2022, 15(2), 206–213. DOI: 10.17516/1998-2836-0285.
16. Svidetel'stvo № 2020660335 RF. Czokova T.N., Kotlova L.I. *Avtomatizirovannyj sposob razdeleniya polos pogloshcheniya pri spektrofotometricheskem analize lekarstvennyx smesej*. Opublikovano 02.09.2020. [Certificate No.2020660335 of the Russian Federation. Tsokova T.N., Kotlova L.I. An automated method for separating absorption bands in the spectrophotometric analysis of medicinal mixtures. Published on 09.22.2020].
17. Zayavka № 2024105143 RF. Czokova T.N., Kotlova L.I. *Sposob vy'chisleniya massy dejstvuyushhix veshhestv v dozirovannyx lekarstvennyx formax po ul'trafioletovy'm spektram pogloshcheniya*. Data postupleniya 29.02.2024. [Application No.2024105143 of the Russian Federation. Tsokova T.N., Kotlova L.I. A method for calculating the mass of active substances in dosed dosage forms using ultraviolet absorption spectra. Date of receipt 02.29.2024].

Сведения об авторах:

Цокова Татьяна Николаевна – доцент, кандидат биологических наук, доцент кафедры медицинской информатики и биологической физики Института общественного здоровья и цифровой медицины Тюменского государственного медицинского университета (Тюмень, Россия). E-mail: tcokova@mail.ru

Котлова Людмила Ивановна – доцент, кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры химии и фармакогнозии Института фармации Тюменского государственного медицинского университета (Тюмень, Россия). E-mail: tgmu@tyumsmu.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Tsokova Tatiana N. – Associate Professor, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of Medical Informatics and Biological Physics, Institute of Public Health and Digital Medicine, Tyumen State Medical University (Tyumen, Russian Federation). E-mail: tcokova@mail.ru

Kotlova Lyudmila I. – Associate Professor, Candidate of Pharmaceutical Sciences, Associate Professor, Institute of Pharmacy, Tyumen State Medical University (Tyumen, Russian Federation). E-mail: tgmu@tyumsmu.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 14.01.2025; принята к публикации 29.09.2025
The article was submitted 14.01.2025; accepted for publication 29.09.2025

Научная статья
УДК 543.442.2+546.26
doi: 10.17223/24135542/38/5

Углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии. Исследования структуры методом рентгенофазового анализа

**Елена Владимировна Кузьмина¹, Эльвира Равилевна Гайфуллина²,
Надежда Васильевна Шакирова³, Альфия Равилевна Юсупова⁴,
Булат Салаватович Ахметшин⁵, Владимир Сергеевич Колосницын⁶**

^{1, 2, 3, 4, 6} Уфимский Институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия
² Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
Уфа, Россия

⁵ Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

¹ kuzmina@anrb.ru

² e.gaifullina02@mail.ru

³ shakirova.elchem@gmail.com

⁴ alfia_yusupova@mail.ru

⁵ akhbulat@mail.ru

⁶ kolos@anrb.ru

Аннотация. Рассматриваются рентгенограммы углеродных материалов, перспективных для использования в качестве компонентов электродов электрохимических накопителей энергии, таких как суперконденсаторы, литий-ионные и постлитий-ионные аккумуляторы: графитов, графенов, углеродных нановолокон, нанотрубок и саж. На основании рентгенограмм рассчитаны следующие характеристики углеродов: межплоскостное расстояние, размеры кристаллитов, количество ароматических слоев и атомов углерода в кристаллатах, содержание аморфной фазы и кристаллографическая плотность.

В изученных графитах доля аморфной фазы варьирует в диапазоне 0,5–10%, межплоскостное расстояние составляет 3,35 Å. Доля аморфной фазы в углеродных нановолокнах составляет 10–15%, а межплоскостное расстояние – 3,40 Å. Для изученных углеродных нанотрубок межплоскостное расстояние составило 3,45–3,48 Å, а доля аморфной фазы 40–60%. Межплоскостное расстояние в сажах варьирует в диапазоне 3,5–3,7 Å, а доля аморфной фазы достигает 70%.

В структуре всех изученных углеродных материалов присутствуют высоко кристаллические и низко кристаллические фазы, а также аморфная фаза. На рентгенограммах нановолокон, нанотрубок и саж наблюдаются смещение и уширение полос (002) по сравнению с графитом. Такое смещение свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической решетки.

Расчетная кристаллографическая плотность изученных образцов аллотропных форм углеродов составляет для графитов 2,28 г/см³, углеродных нановолокон – 2,22 г/см³, углеродных нанотрубок – 2,19–2,20 г/см³, саж – 1,96–2,20 г/см³.

Таким образом, на основании выполненных исследований можно заключить, что наименьшее количество аморфной фазы наблюдается у графитов, а наибольшее – у саж. Графиты обладают наименьшим межплоскостным расстоянием, а сажи – наибольшим.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, графит, нанотрубки, нановолокна, сажи

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН № 124032600061-3 «Углеродные материалы и углерод-полимерные композиты как активные компоненты положительных и отрицательных электродов перспективных накопителей энергии. Синтез, строение, свойства».

Для цитирования: Кузьмина Е.В., Гайфуллина Э.Р., Шакирова Н.В., Юсупова А.Р., Ахметшин Б.С., Колосицын В.С. Углеродные материалы для электрохимических накопителей энергии. Исследования структуры методом рентгенофазового анализа // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 57–69. doi: 10.17223/24135542/38/5

Original article
doi: 10.17223/24135542/38/5

Carbon materials for electrochemical energy storage devices. Studies of structure by x-ray diffraction

**Elena V. Kuzmina¹, Elvina R. Gaifullina², Nadezhda V. Shakirova³,
Alfia R. Yusupova⁴, Bulat S. Akhmetshin⁵, Vladimir S. Kolosnitsyn⁶**

*^{1, 2, 3, 4, 6} Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center
of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation*

² Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russian Federation

⁵ Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russian Federation

¹ kuzmina@anrb.ru

² e.gaifullina02@mail.ru

³ shakirova.elchem@gmail.com

⁴ alfia_yusupova@mail.ru

⁵ akhbulat@mail.ru

⁶ kolos@anrb.ru

Abstract. In this paper it is discussed X-ray diffraction patterns of carbon materials that are promising for use as components of electrodes in electrochemical energy storage devices such as supercapacitors, lithium-ion and post- lithium-ion batteries: graphites, graphenes, carbon nanofibers, nanotubes and carbon blacks. Based on the X-ray diffraction patterns, the following characteristics of carbons were calculated: interplanar distance, crystallite sizes, the number of aromatic layers and carbon atoms in crystallites, the content of the amorphous phase and the crystallographic density.

In the studied graphites, the proportion of the amorphous phase varies in the range of 0.5-10%, the interplanar distance is 3.35 Å. The proportion of the amorphous phase in carbon nanofibers is 10-15%, and the interplanar distance is 3.40 Å. For the studied carbon nanotubes, the interplanar distance was 3.45-3.48 Å, and the proportion of the amorphous phase was 40-60%. The interplanar distance in carbon blacks varies in the range of 3.5-3.7 Å, and the proportion of the amorphous phase reaches 70%.

The structure of all the studied carbon materials contains highly crystalline and low crystalline phases, as well as an amorphous phase. In the X-ray patterns of nanofibers, nanotubes and carbon blacks, a shift and broadening of the (002) bands is observed compared to graphite. This shift indicates an increase in the defectiveness of the crystal lattice.

The calculated crystallographic density of the studied samples of allotropic forms of carbon is 2.28 g/cm³ for graphites, 2.22 g/cm³ for carbon nanofibers, 2.19–2.20 g/cm³ for carbon nanotubes, and 1.96–2.20 g/cm³ for carbon black.

Thus, based on the conducted studies, it can be concluded that the smallest amount of amorphous phase is observed in graphites, and the largest - in carbon blacks. Graphites have the smallest interplanar distance, and carbon blacks - the largest.

Keywords: X-ray phase analysis, graphite, nanotubes, nanofibers, carbon black

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the State Assignment on the research topic of the Ufa Federal Research Center of the RAS No. 124032600061-3 “Carbon materials and carbon-polymer composites as active components of positive and negative electrodes of promising energy storage devices. Synthesis, structure, properties.”

For citation: Kuzmina, E.V., Gaifullina, E.R., Shakirova, N.V., Yusupova, A.R., Akhmetshin, B.S., Kolosnitsyn, V.S. Carbon materials for electrochemical energy storage devices. Studies of structure by x-ray diffraction. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 57–69. doi: 10.17223/24135542/38/5

Введение

В современных устройствах накопления электроэнергии – литий-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах – широко применяются углеродные материалы в различных аллотропных формах. В литий-ионных аккумуляторов углеродные материалы используются в составе как положительных, так отрицательных электродов. В положительных электродах углероды чаще всего применяются в качестве токопроводящих добавок, поскольку активные материалы (литированные оксиды или фосфаты переходных металлов) обладают очень низкой электропроводностью. Например, электронная проводимость $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_z\text{Co}_y\text{O}_2$ составляет $10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а LiFePO_4 – ниже $10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [1–4].

В отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов роль углеродных материалов более широка: они используются и как активные материалы, и как токопроводящие добавки. В качестве активных компонентов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов применяют углеродные материалы, способные обратимо интеркалировать катион лития, – графиты, графены и разупорядоченные углероды типа коксов [2, 5–8]. В качестве токопроводящих добавок чаще всего применяют различные сажи, нанотрубки и нановолокна [8]. В электродах суперконденсаторов, как правило, используют углеродные материалы с высокоразвитой поверхностью, такие как сажи и нанотрубки [9, 10]. Таким образом, строение углеродных материалов определяет области их применения. Наноструктурированные

углеродные материалы – углеродная сажа, углеродные волокна, многостенные углеродные нанотрубки – одни из наиболее перспективных материалов.

В представленной работе суммированы результаты исследования строения наноструктурированных углеродных материалов методами рентгенофазового анализа.

Методы

В работе использовали следующие углеродные материалы. Графиты и графен: Timrex® SLP50 (TIMCAL Graphite & Carbon), синтетический графит (Dianshi, Китай), графит натуральный (NG 10, Корея), УФ-МС1 (Россия) и многослойный графен GLNP-0350 (GraphenLab). Углеродные волокна и нанотрубки: Nano fiber ENF 100AA-GFE (carbon nanofibers, Electrovac AG), Pyrograf ПТМ (carbon fiber HT grade, highly graphitic carbon nanofiber, Pyrograf Products, Inc.), MWCNT Graphistrength® U100 (Arkema), MWCNT Graphistrength® C100 (Arkema), MWCNT BAYTUBES® C70P (Bayer AG), MWCNT LUCANTM CP1001M (LG Chem.), углеродные нанотрубки (ТАУНИТ – МД). Углеродные сажи: Ketjenblack® EC-600JD (Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC), PRINTEX® XE2 (Degussa AG), Monarch® 1300 (Cabot Corp.), Monarch® 1400 (Cabot Corp.), сажа П-803М, Super PTM Li (TIMCAL Graphite & Carbon).

Структурную идентификацию углеродов проводили на рентгеновском дифрактометре TD-20 (Китай). Используемое излучение: CuK α (длина волны 1,5405 Å). Рентгенограммы регистрировали для порошков, размещенных в алюминиевой кювете. Измерения проводили в диапазоне 2 Θ от 20 до 100°. Шаг сканирования 0,0286°. Скорость сканирования 0,3°/мин.

Расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке d_m рассчитывали по формуле Вольфа–Брэгга

$$d_m = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения и Θ – угол, соответствующий максимуму полосы m .

Средний диаметр кристаллитов (ароматического слоя) L_a рассчитывали по формулам (длина кристаллита по оси a 2Н-гексагонального графита)

$$L_a = \frac{L_{100}}{\cos \Theta} = \frac{0,89\lambda}{0,866\beta_{100} \cdot \cos \Theta} \text{ или } L_a = \frac{L_{110}}{\cos \Theta} = \frac{0,89\lambda}{0,5\beta_{110} \cdot \cos \Theta}, \quad (2)$$

где β_{100} – полная ширина 100-полосы на полувысоте ее максимума, Θ – угол, соответствующий максимуму 100-полосы, или где β_{110} – полная ширина 110-полосы на полувысоте ее максимума, Θ – угол, соответствующий максимуму 110-полосы.

Средняя толщина кристаллитов (высота пачки ароматических слоев) рассчитывалась по формуле (длина кристаллита по оси c 2Н-гексагонального графита) [11, 12]

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{\beta_{002} \cdot \cos \Theta}, \quad (3)$$

где β_{002} – полная ширина 002-полосы на полувысоте ее максимума.

Количество ароматических слоев в кристаллите рассчитывали по уравнению [11, 12]

$$N = \frac{L_c + d_{002}}{d_{002}} \quad (4)$$

Среднее количество атомов углерода на ароматические ламели (кристаллитах) [11]

$$n = 0,32 N^2. \quad (5)$$

Кристаллографическую плотность рассчитывали по уравнению [13]

$$\rho = \frac{0,762}{d_{002}}. \quad (6)$$

Значение рассчитанной таким образом плотности кристаллического вещества характеризует идеализированную кристаллическую решетку с реальными параметрами.

Для расчета структурных параметров (d_{001} , L_c , ρ , N) графитов были использованы как рефлекс (002), так и рефлексы более дальних порядков – (004) и (006).

Доли кристаллической фазы (кристаллических углеродных нанокластеров) и аморфной фазы (аморфных углеродных нанокластеров) рассчитывали с использованием следующих уравнений [14, 15]:

$$P_{\text{крист}} = \frac{I_{\text{крист}} \cdot 100\%}{I_{\text{общее}}} \quad (7)$$

$$P_{\text{аморф}} = \frac{I_{\text{аморф}} \cdot 100\%}{I_{\text{общее}}}, \quad (8)$$

где $P_{\text{крист}}$ – доля кристаллических углеродных фракций, %; $P_{\text{аморф}}$ – доля аморфных углеродных фракций, %; $I_{\text{крист}}$ – высота пика, соответствующая доле кристаллической фазы; $I_{\text{аморф}}$ – высота пика, соответствующая доле аморфной фазы; $I_{\text{общее}}$ – общая высота пика. Примеры оценки $I_{\text{крист}}$ и $I_{\text{аморф}}$ представлены на рис. 1.

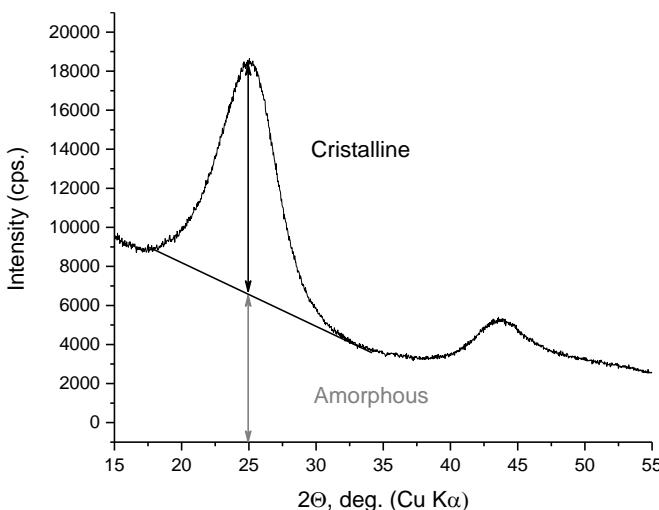


Рис. 1. Пример расчета доли кристаллической и аморфной фаз в углеродах

Результаты и обсуждение

Обзорные рентгенограммы углеродных материалов различной природы представлены на рис. 2–4. В табл. 1–3 суммированы результаты обработки и индексирования рентгенограмм изученных углеродов.

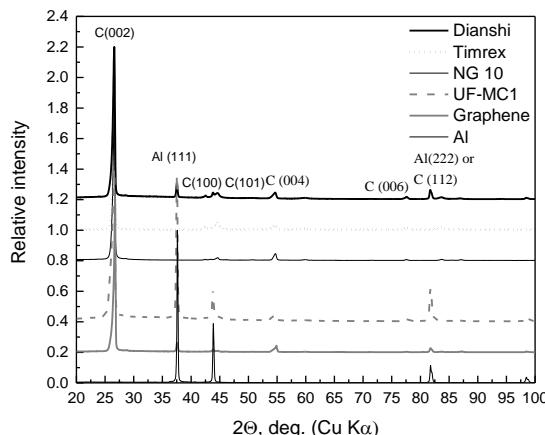


Рис. 2. Рентгенограммы графитов различных производителей, графена и алюминиевой кюветы. В легенде указаны образцы, в скобках указаны марки графитов.
РФА зарегистрированы на алюминиевой кювете

Рентгенограммы графитов представлены на рис. 2. На рентгенограммах графитов и графена наблюдаются характерные узкие четкие пики, обусловленные кристаллической структурой. Рефлексы (002) ($2\Theta = 26,6^\circ$), (004) ($2\Theta = 54,7^\circ$) и (006) ($2\Theta = 87,1^\circ$) значительно отличаются своей интенсивностью и являются отражениями полиареновых слоев. Рефлексы (004) и (006) характеризуют более дальний порядок, а рефлексы (100) ($2\Theta = 44,2^\circ$) и (101) ($2\Theta = 44,6^\circ$) отражают продольный размер структурных элементов. Рефлексы на рентгенограммах обладают слабовыраженной асимметричностью, что указывает на наличие фаз с различными степенью упорядоченности и структурными характеристиками.

Рассчитанная по уравнению (7) общая доля кристаллической фазы в изученных графитах варьирует в диапазоне 96–99%, за исключением УФ-МС1, для которого доля кристаллической фазы 82,1%. (см. табл. 1). Межплоскостное расстояние, рассчитанное по рефлексу (002), для всех изученных графитов составляет 3,35 Å.

Размеры кристаллитов близки: L_c изменяется в диапазоне 360–900 Å, а L_a – в диапазоне 270–520 Å. Количество ароматических слоев изменяется от 1 000 до 2 000. Количество атомов углерода в кристаллитах составляет $(4\text{--}5) \cdot 10^5$.

Рассчитанная кристаллографическая плотность составила 2,28 г/см³.

На рентгенограммах углеродных нанотрубок и нановолокон (см. рис. 3) подобно графиту наблюдаются рефлексы (002) (см. рис. 2).

Таблица 1

Характеристики рентгенограмм графитов

№	2Θ, °	h k l	d, Å	ρ, г/см³	P _{крист} , %	P _{аморф} , %	I/I _{max} , %	β, °
Графит синтетический (Timrex® SLP50)								
1	26,639	002	3,346	2,277	99,6	0,4	100,0	0,373
2	42,547	100	2,125				2,7	0,373
3	54,720	004	1,677				3,9	60,011
Графит синтетический (Dianshi, Китай)								
1	26,606	002	3,350	2,275	97,9	2,1	100,0	0,448
2	42,536	100	2,125				2,7	0,516
3	54,653	004	1,679				4,6	0,736
Графит натуральный (NG 10, Корея)								
1,	26,61	002	3,35	2,275	99,4	0,6	100,0	0,43
2,	44,63	100	2,03				2,0	0,73
3,	54,72	004	1,68				4,6	0,56
4,	87,13	006	1,12				0,7	0,52
Многослойный графен (Graphene Lab, Россия)								
1,	26,777	002	3,329	2,289	99,6	0,4	100,0	0,266
2,	42,566	100	2,124				0,5	0,280
3,	54,909	004	1,672				4,0	0,499
Графит (УФ-МС1, Россия)								
1,	26,44	002	3,371	2,260	82,1	17,9	100,0	0,699
2,	43,81	100	2,066				22,0	0,315
3,	54,45	004	1,685				3,9	0,948

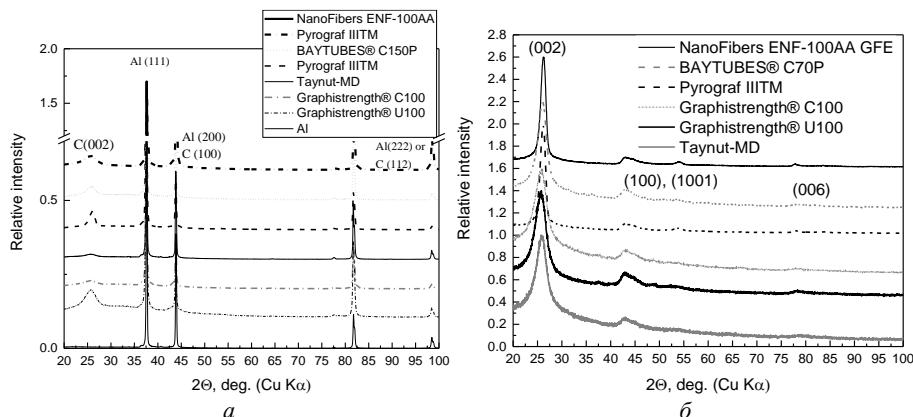


Рис. 3. Рентгенограммы углеродных нанотрубок и нановолокон, зарегистрированные на алюминиевой кювете

Рефлекс (002) на рентгенограмме углеродных нановолокон находится при $2\Theta = 26,2^\circ$, что несколько отличается от положения рефлекса (002) графита $2\Theta = 26,6^\circ$. Смещение положения рефлекса (002) указывает на отличие в строении кристаллитов нанотрубок от гексагонального графита. Рассчитанное межплоскостное расстояние, соответствующее рефлексам (002), для

нановолокон составило 3,404 Å (см. табл. 2), что превышает соответствующее межплоскостное расстояние графитов 3,35 Å (см. табл. 1).

Важно отметить, что полоса (002) – более уширенная и несимметричная по сравнению с графитом. Таким образом, можно заключить, что в углеродных нановолокнах содержатся фазы со структурой графита и более дефектные кристаллические структуры [11, 12, 15]. Доля аморфной фазы составила 14–16% (см. табл. 2).

Положение рефлекса (002) на рентгенограмме нанотрубок более смещено по сравнению с рефлексом графитов и составляет $2\Theta = 25,6\text{--}25,8^\circ$. Наблюдаемые на рентгенограммах нанотрубок рефлексы (002) на ($2\Theta = 25,6\text{--}25,8^\circ$), (004) ($2\Theta = 54,7^\circ$) более деформированы по сравнению с рефлексами углеродных нановолокон (см. рис. 3), что указывает на большее количество различных дефектов и количество аморфной фазы. Также на большую дефектность нанотрубок по сравнению с графитом и нановолокнами указывают отсутствие рефлекса (006) и сильная деформация рефлекса (004). Рассчитанная доля аморфной фазы в нанотрубках составила порядка 50% (см. табл. 2).

Рассчитанная кристаллографическая плотность нановолокон и нанотрубок составляет порядка 2,2 г/см³.

Таблица 2

Характеристики рентгенограмм углеродных нанотрубок и нановолокон

№	$2\Theta, ^\circ$	$h k l$	$d, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$P_{\text{крист}}, \%$	$P_{\text{аморф}}, \%$	$I/I_{\text{max}}, \%$	$\beta, ^\circ$
Углеродные нановолокна (NanoFibers ENF-100AA GFE)								
1	25,963	002	3,432	2,220	83,6	16,4	100,0	1,334
2	43,819	100	2,066				14,5	0,322
Углеродные нановолокна (Pyrograf III Carbon fiber)								
1	25,916	002	3,348	2,216	86,3	13,7	100,0	1,248
2	43,861	100	2,064				33,2	0,307
Углеродные нанотрубки (BAYTUBES C70P)								
1	25,791	002	3,454	2,206	51,9	48,1	13,4	2,089
2	43,833	100	2,065				100,0	0,313
Углеродные нанотрубки (ТАУНИТ – МД)								
1	25,582	002	3,482	2,188	46,3	53,7	2,8	2,701
2	43,859	100	2,064				100,0	0,263
Углеродные нанотрубки (GRAPHISTRENGTH C100)								
1	25,558	002	3,485	2,187	42,5	57,5	7,7	2,522
2	43,836	100	2,065				100,0	0,289
Углеродные нанотрубки (GRAPHISTRENGTH U100)								
1	25,659	002	3,472	2,195	53,9	46,1	32,5	2,954
2	43,821	100	2,066				100,0	0,328

На рис. 4 представлены рентгенограммы саж и нефтяного кокса. На рентгенограммах саж наблюдается наибольшее уширение рефлексов (002) для изученных углеродных материалов, что указывает на большую дефектность саж по сравнению с графитами, нановолокнами и нанотрубками. Уширение полосы (002) обусловлено наличием высокристаллической фазы и кристаллической фазы с дефектами [11, 12, 15].

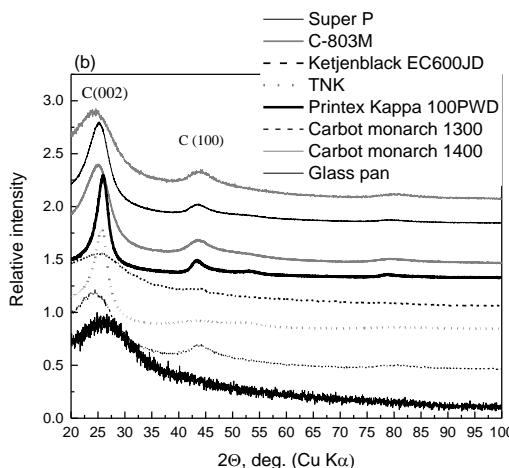


Рис. 4. Рентгенограммы саж и нефтяного кокса на стеклянной кювете

Таблица 3

Характеристики рентгенограмм саж и нефтяного кокса

№	2θ, °	h k l	d, Å	ρ, г/см³	P _{крист} , %	P _{аморф} , %	I/I _{max} , %	β, °
Термообработанный нефтяной кокс								
1	25,713	002	3,465	2,199	86,0	14,0	100,0	3,630
2	42,911	100	2,108				0,1	5,106
3	52,395	004	1,746				0,1	35,034
Сажа (Carbot Monarch 1400)								
1	24,088	002	3,695	2,062	41,0	59,0	100,0	9,039
2	43,825	100	2,066				43,5	0,289
Сажа (Carbot Monarch 1300)								
1	22,91361	002	3,881	1,963	53,5	46,5	100	12,67691
2	43,84417	100	2,065				24,64	7,26886
3	80,22128	006	1,197				5,01	7,91157
Сажа (Ketjenblack EC600JD)								
1	23,31744	002	3,815	1,997	45,9	54,1	100	11,30071
2	44,18303	100	2,05				10,75	4,14807
3	79,90863	006	1,2				2,36	4,91957
Сажа П-803М								
1	25,03	002	3,56	2,142	32,1	67,9	100,0	6,72
2	43,56	100	2,08				29,0	4,25
3	79,55	006	1,21				10,9	7,13
Сажа (Super PTM Li)								
1	25,20	002	3,53	2,156	62,3	37,7	100,0	4,31
2	43,74	100	2,07				22,7	4,09
3	79,46	006	1,21				7,8	10,70
Сажа (PRINTEX KAPPA 100 PWD)								
1	25,77	002	3,46	2,204	63,6	36,4	100,0	2,89
2	43,68	100	2,07				12,9	2,93
3	52,11	006	1,75				5,2	6,60

Рентгенограммы саж содержат сильно деформированные уширенные рефлексы (002) и (100). Положение рефлекса (002) на рентгенограмме саж ($2\Theta = 23\text{--}24^\circ$) существенно отличается от положения рефлекса (002) графитов ($2\Theta = 26,6^\circ$), нановолокон ($2\Theta = 26,2^\circ$) и нанотрубок ($2\Theta = 25,6\text{--}25,8^\circ$), что указывает на большее наличие дефектных кристаллических фаз. Рассчитанные межплоскостные расстояния, соответствующие необработанному рефлексу (002), варьируют в диапазоне 3,53–3,70 Å (см. табл. 3), а плотность саж – в диапазоне 1,96–2,17 г/см³. Среди изученных торговых марок углеродов наибольшим межплоскостным расстоянием обладает сажа марки Carbot Monarch 1300 – 3,881 Å. Доля аморфной фазы в сажах составляет более 50%. Размер кристаллитов варьирует в диапазоне 10–50 нм, а количество слоев – в диапазоне 50–100.

На рентгенограмме термообработанного нефтяного кокса наблюдается три дифракционных максимума при $25,7^\circ$, $42,9^\circ$, $52,4^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям $d_{002} = 3,462$ Å, $d_{100} = 2,106$ Å, $d_{004} = 1,745$ Å. Доля кристаллической фазы составляет порядка 77%. Размеры кристаллитов составляют 130 на 70 нм. Рассчитанная плотность составила 2,20 г/см³.

На рентгенограммах алюминиевой кюветы (см. рис. 3), используемой для анализа, наблюдаются рефлексы кристаллической структуры алюминия. Два основных дифракционных максимума при углах $2\Theta = 37,6^\circ$, $43,9^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям $d_{111} = 2,389$ Å, $d_{200} = 2,062$ Å.

Выводы

В работе были проанализированы рентгенограммы различных форм углеродов: графитов, нановолокон, нанотрубок и саж.

Положения рефлексов на рентгенограммах нановолокон, нанотрубок и саж смешены по сравнению с рефлексами графитов, что отражает увеличение дефектности кристаллической решетки. Количество аморфной фазы от 0,5% до 70% увеличивается в ряду

графиты < нановолокна < нанотрубки < сажи.

В структуре углеродов наряду с аморфной фазой существуют фазы с разной степенью кристалличности, на что указывают уширение и деформация рефлексов на рентгенограммах.

Список источников

1. Иванищев А.В., Иванищева И.А., Нам, С.Ч.; Мун, Д. Электроактивные композиты на основе интеркаляционных соединений лития и материалов с высокими проводящими свойствами: способы получения и электрохимические характеристики // Электрохимия. 2021. № 57 (7). С. 408–423. doi: 10.1134/S1023193521070053
2. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (обзор) // Электрохимия. 2013. № 49 (1). С. 3–28. doi: 10.1134/S1023193513010102
3. Wang C., Hong J. Ionic/electronic conducting characteristics of LiFePO₄ cathode materials // Electrochemical and Solid-State Letters. 2007. Vol. 10 (3). P. 65–69. doi: 10.1149/1.2409768

4. Amin R., Chiang Y.M. Characterization of electronic and ionic transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333) and $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ (NMC523) as a function of Li content // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. Vol. 163 (8). P. A1512–A1517. doi: 10.1149/2.0131608jes
5. Yang C.Z., Lou Y., Zhang J., Xie X., Xia B. *Materials and working mechanisms of secondary batteries*. Springer, 2023. 781 p. doi: 10.1007/978-981-19-5955-4
6. Чудинов Е.А., Ткачук С.А. Технологические основы производства литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2015. № 15 (2). С. 84–92. doi: 10.18500/1608-4039-2015-15-2-84-92,
7. Дубасова В.С., Михайлова В.А., Николенко А.Ф., Пономарева Т.А., Смирнова Т.Ю., Плещаков В.Ф. Емкостные характеристики углеродных анодных материалов на основе российского природного графита для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимия. 2013. № 49 (2). С. 178–193. doi: 10.1134/S1023193513020067
8. Трепшина Ю.И., Крюков А.Ю., Десятов А.В. Влияние добавок УНТ на свойства графитовых и смесевых анодов литий-ионных аккумуляторов // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37, № 12. С. 175–177.
9. Вольфкович Ю.М. Суперконденсаторы, выпускаемые промышленными компаниями // Электрохимическая энергетика. 2024. № 24 (1). С. 3–27. doi: 10.18500/1608-4039-2024-24-1-3-27
10. Вольфкович Ю.М. Электрохимические суперконденсаторы (обзор) // Электрохимия. 2021. № 57 (4). С. 197–238. doi: 10.1134/S1023193521040108
11. Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals // *Carbon*. 2001. Vol. 39 (12). P. 1821–1833. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00318-3
12. Manoj B., Kunjomana A.G. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique // *International Journal of Electrochemical Science*. 2012. Vol. 7 (4). P. 3127–3134. doi: 10.1016/S1452-3981(23)13940-X
13. Богданов С.П. Рентгеноструктурный анализ углеродных материалов. СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2013, 26 с.
14. Lee S.M., Lee S.H., Roh J.S. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis // *Crystals*. 2021. Vol. 11 (2). P. 1–11. doi: 10.3390/crys11020153
15. Kang D.S., Lee S.M., Lee S.H., Roh J.S. X-ray diffraction analysis of the crystallinity of phenolic res-in-derived carbon as a function of the heating rate during the carbonization process // *Carbon Letters*. 2018. Vol. 27 (1). P. 108–111. doi: 10.5714/CL.2018.27.108

References

1. Ivanishchev A.V.; Ivanishcheva I.A.; Nam S.-C.; Mun J. Electroactive composites based on lithium intercalation compounds and highly conductive materials: methods of synthesis and electrochemical characteristics. *Russ. J. Electrochemistry*. 2021, 57(7), 706–720. doi: 10.1134/S1023193521070053
2. Kulova T.L. New Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries (Review). *Russ. J. Electrochemistry*. 2013, 49(1), 1–25. doi: 10.1134/S1023193513010102
3. Wang C.; Hong J. Ionic/electronic conducting characteristics of LiFePO_4 cathode materials. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007, 10(3), 65–69. doi: 10.1149/1.2409768
4. Amin R.; Chiang Y.M. Characterization of electronic and ionic transport in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333) and $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ (NMC523) as a function of li content. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016, 163 (8), A1512–A1517. doi: 10.1149/2.0131608jes
5. Yang C.Z.; Lou Y.; Zhang J.; Xie X.; Xia B. *Materials and working mechanisms of secondary batteries*. Springer, 2023, doi: 10.1007/978-981-19-5955-4
6. Чудинов Е.А.; Ткачук С.А. Технологические основы производства литий-ионного аккумулятора [Technological foundations of lithium-ion battery production]. *Electrochemical energy*. 2015. 15 (2), 84–92. doi: 10.18500/1608-4039-2015-15-2-84-92 (in Russian)

7. Dubasova V.S.; Mikhailova V.A.; Nikolenko A.F.; Ponomareva T.A.; Smirnova T.Yu.; Pleshakov V.F. Capacity characteristics of carbon anodic materials based on Russian natural graphite for lithium-ion batteries. *Russ. J. Electrochemistry*. 2013, 49 (2), 161-175. doi: 10.1134/S1023193513020067
8. Treshkina Yu.I.; Kruykov A.Yu.; Desyatov A.V. Vliyaniye dobavok UNT na svoystva grafitovykh i smesevykh anodov litiiy-ionnykh akkumulyatorov [The effect of CNT additives on the properties of graphite and mixed anodes of lithium-ion batteries]. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2023. XXXVII (12), 175-177 (in Russian)
9. Volkovich Y.M. Superkondensatory. vypuskayemye promyshlennymi kompaniyami [Supercapacitors produced by industrial companies]. *Electrochemical Energy*. 2024, 24 (1), 3-27. DOI: 10.18500/1608-4039-2024-24-1-3-27 (in Russian)
10. Volkovich Y.M. Electrochemical Supercapacitors (a Review). *Russ J Electrochem*. 2021, 57, 311-347. doi: 10.1134/S1023193521040108
11. Lu L.; Sahajwalla V.; Kong C.; Harris D. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon*. 2001 39(12), 1821-1833. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00318-3
12. Manoj B.; Kunjomana A.G. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique. *International Journal of Electrochemical Science*. 2012, 7(4), 3127-3134. doi: 10.1016/S1452-3981(23)13940-X
13. Bogdanov S.P. *Rentgenostrukturnyy analiz uglerodistykh materialov* [X-ray structural analysis of carbon materials]. St. Petersburg: SPbGTI, 2013, 26 p. (in Russian)
14. Lee S.M.; Lee S.H.; Roh J.S. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis. *Crystals*. 2021, 11 (2), 1-11. doi: 10.3390/crust11020153
15. Kang D.S.; Lee S.M.; Lee S.H.; Roh J.S. X-ray diffraction analysis of the crystallinity of phenolic res-in-derived carbon as a function of the heating rate during the carbonization process. *Carbon Letters*. 2018, 27(1), 108-111. doi: 10.5714/CL.2018.27.108.

Сведения об авторах:

Кузьмина Елена Владимировна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией, старший научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: kuzmina@anrb.ru

Гайфуллина Эльвина Равилевна – лаборант-исследователь Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия); магистрант Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы (Уфа, Россия). E-mail: e.gaifullina02@mail.ru

Шакирова Надежда Васильевна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: shakirova.elchem@gmail.com

Юсупова Альфия Равилевна – кандидат химических наук, научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: alfia_yusupova@mail.ru

Ахметшин Булат Салаватович – старший преподаватель кафедры физической химии и химической экологии Уфимского университета науки и технологий (Уфа, Россия). E-mail: akhbulat@mail.ru

Колосицын Владимир Сергеевич – доктор химических наук, главный научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: kolos@anrb.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Kuzmina Elena V. – PhD in Chemistry, Head of Laboratory, and Senior Researcher at the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russian Federation). E-mail: kuzmina@anrb.ru

Gaifullina Elvina R. – Research Laboratory Assistant, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russian Federation); Master's Student, M. Akmulla Bashkir State Pedagogical University (Ufa, Russian Federation). E-mail: e.gaifullina02@mail.ru

Shakirova Nadezhda V. – PhD in Chemistry, Junior Researcher at the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russian Federation). E-mail: shakirova.elchem@gmail.com

Yusupova Alfia R. – PhD in Chemistry, Researcher at the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russian Federation). E-mail: alfia_yusupova@mail.ru

Akhmetshin Bulat S. – Senior Lecturer, Department of Physical Chemistry and Chemical Ecology, Ufa University of Science and Technology (Ufa, Russian Federation). E-mail: akhbulat@mail.ru

Kolosnitsyn Vladimir S. – Doctor of Chemistry, Chief Researcher at the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russian Federation). E-mail: kolos@anrb.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 16.01.2025; принята к публикации 29.09.2025

The article was submitted 16.01.2025; accepted for publication 29.09.2025

Научная статья

УДК 541.64: 547.1: 620.1

doi: 10.17223/24135542/38/6

Получение 3D графеновых материалов и изучение их сорбционных свойств

**Виктория Валерьевна Гнатовская¹, Дарья Тарасовна Куриленко²,
Оксана Николаевна Осколкова³, Елена Андреевна Выливок⁴,
Екатерина Валерьевна Хомутова⁵, Александр Александрович Ларин⁶,
Галина Кузьминична Волкова⁷, Валентина Александровна Глазунова⁸,
Дарья Евгеньевна Наймушина⁹**

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8} *Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Россия*

⁶ *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, Москва, Россия*

^{7, 8, 9} *Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина, Донецк, Россия*

¹ *viktoria.suhareva777@gmail.com*

² *kurilenkodash@yandex.ru*

³ *gares@list.ru*

⁴ *alena.viliwok@yandex.ru*

⁵ *ek.khomutova75@yandex.ru*

⁶ *al_larin@ioc.ac.ru*

⁷ *volkova9586@mail.ru*

⁸ *glasunova-2007@rambler.ru*

⁹ *musia.2014@yandex.ru*

Аннотация. Рассматривается использование оксида графита (ОГ) как углеродной основы для создания пористых сорбентов и катализаторов, что на сегодняшний день является актуальной задачей в области очистки воды и органического синтеза. Целью данного исследования стали получение трехмерных графеновых материалов путем химического восстановления ОГ и изучение их сорбционных свойств.

Оксид графита синтезирован по модифицированному методу Хаммерса. Проведено восстановление оксида графита (вОГ) при воздействии ультразвука в водной среде аскорбиновой кислотой (АК) и этилендиамином (ЭДА). В результате восстановления были получены гидрогели вОГ. Графитовые аэрогели были получены путем высушивания гидрогелей методом сублимации. Для характеристики материалов на основе оксида графита / графена использованы рентгенофазовый анализ, сканирующая микроскопия в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, просвечивающая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия и метод комбинационного рассеивания. Удельная поверхность ($S_{уд}$) углеродных материалов измеряли по индикатору метиленовому голубому. Образцы восстановленного ОГ имеют различную морфологию. Было сделано предположение, что в процессе восстановления ЭДА происходит функционализация кислородсодержащих групп на поверхности оксида графена. Наибольшей пористостью и удельной поверхностью по отношению к метиленовому голубому обладают образцы аэрогеля вОГ, полученные при восстановлении ЭДА. Так, $S_{уд}$ для вОГ-ЭДА составила $512,25 \pm 35,85 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для вОГ-АК $461,03 \pm 18,44 \text{ м}^2/\text{г}$. В то

же время полученные результаты $S_{\text{уд}}$ практически вполовину меньше приведенных в литературе. Данное различие может быть объяснено разницей в условиях определения удельной поверхности.

Таким образом, полученные в работе аэрогели вОГ могут быть перспективными для использования в области сорбционных технологий и катализа, а функционализированный оксид графена может использоваться как платформа для создания новых функциональных материалов. Кроме того, следует отметить важность исследования механизмов окисления и восстановления графена для повышения его функциональности в различных прикладных областях.

Ключевые слова: оксид графита, модифицированный метод Хаммерса, аэрогель, сорбция, удельная поверхность

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект FRES-2024-0002, «Создание нового поколения функциональных материалов»). Авторы выражают благодарность за работу и предоставление данных ЦКП ИОХ РАН, в частности за помочь при съемке СЭМ-микроскопии ведущего научного сотрудника А.С. Кашину.

Для цитирования: Гнатовская В.В., Куриленко Д.Т., Осколкова О.Н., Выливок Е.А., Хомутова Е.В., Ларин А.А., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Наймушина Д.Е. Получение 3D графеновых материалов и изучение их сорбционных свойств // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 70–85. doi: 10.17223/24135542/38/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/6

Preparation 3D graphene materials and studying their sorption properties

**Viktoriya V. Gnatovskaya¹, Darya T. Kurilenko², Oksana N. Oskolkova³,
Elena A. Vylivok⁴, Ekaterina V. Khomutova⁵, Alexander A. Larin⁶,
Galina K. Volkova⁷, Valentina A. Glazunova⁸, Darya E. Naimushina⁹**

*1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry,
Donetsk, Russian Federation*

*6 Institute of Organic Chemistry named after N.D. Zelinsky of the Russian Academy
of Sciences, Moscow, Russian Federation*

*7, 8, 9 Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Donetsk, Russian Federation
1 viktoriasuhareva777@gmail.com*

2 kurilenkodash@yandex.ru

3 gares@list.ru

4 alena.viliwok@yandex.ru

5 ek.khomutova75@yandex.ru

6 al_larin@ioc.ac.ru

7 volkova9586@mail.ru

8 glasunova-2007@rambler.ru

9 musia.2014@yandex.ru

Abstract. The study explores the potential of graphite oxide (GO) as a carbon base for the fabrication of porous sorbents and catalysts, a subject of pressing concern in the

domains of water purification and organic synthesis. The research objective was to obtain three-dimensional graphene materials by chemical reduction and to study their sorption properties.

Graphite oxide was synthesized using a modified Hammers method. Graphite oxide was reduced by exposure to ultrasound in an aqueous medium with ascorbic acid (AK) and ethylenediamine (EDA). Hydrogels from reduced graphite oxide (rGO) were freeze-dried. Graphite aerogels were obtained by drying hydrogels by sublimation. Aerogels were characterized by the following methods X-ray phase analysis, scanning electron microscope and energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, IR- and Raman spectroscopy. The specific surface area (S_{sa}) of the carbon materials was measured using a methylene blue. The samples of rGO have different morphologies. It was hypothesised that, during the process of reduction by EDA, oxygen-containing groups would be functionalised on the surface of graphene oxide. The samples of aerogel from rGO obtained during EDA reduction were found to have the highest porosity and specific surface area relative to methylene blue. Thus, the S_{sa} for rGO-EDA to be $512,25 \pm 35,85 \text{ m}^2/\text{g}$, while for rGO -AK, it was found to be $461,03 \pm 18,44 \text{ m}^2/\text{g}$. However, that these values are approximately half of those reported in the literature. This discrepancy can be attributed to the variation in the conditions employed for determining the specific surface area. Consequently, the rGO aerogels obtained in the present study hold promise for application in the domain of sorption technologies and catalysis, with the functionalised graphene oxide serving as a foundation for the creation of novel functional materials. It is also important to note the necessity of studying the mechanisms of oxidation and reduction of graphene in order to enhance its functionality in a variety of applications.

Keywords: graphite oxide, modified Hummer's method, aerogel, sorption, specific surface area

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education (project FRES-2024-0002, "Creation of a new generation of applied functional materials"). The authors are grateful for the work and provision of data to the Collective Use Centre of the Zelinskiy Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, and, in particular, for assistance in SEM microscopy imaging to senior researcher A.S. Kashin.

For citation: Gnatovskaya, V.V., Kurilenko, D.T., Oskolkova, O.N., Vylivok, E.A., Khomutova, E.V., Larin, A.A., Volkova, G.K., Glazunova, V.A., Naimushina, D.E. Preparation 3D graphene materials and studying their sorption properties. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 70–85. doi: 10.17223/24135542/38/6

Введение

Благодаря большой площади поверхности, хорошей адсорбционной способности и высокой совместимости с различными функциональными группами материалы из оксида графита (ОГ) представляют интерес как пористые сорбенты в технологиях очистки воды [1], а также при использовании их в качестве безметаллородных катализаторов, композитных катализаторов или катализаторных носителей в органическом синтезе [2, 3]. В работе [4] отмечено, что окисленные графены за счет наличия кислорода в структуре более гидрофильны по сравнению с восстановленными, поэтому материалы, созданные на его основе, будут селективными к органическим молекулам,

содержащим полярные функциональные группы. При этом восстановленный оксид графена обладает выраженными гидрофобными свойствами, что делает возможным применение его для сорбции масел и нефти [5, 6].

Обширные π -сопряженные домены на поверхности ОГ обеспечивают взаимодействие ароматических соединений с поверхностью графена и значительно облегчают адсорбцию / активацию ароматических соединений на углеродной основе, а наличие карбоксильных групп и сульфогрупп обеспечивают протекание кислотного катализа [7].

Таким образом, изучение механизма окисления графена, а также совершенствование методов восстановления ОГ с целью получения графеновых материалов с хорошими адсорбционными свойствами все так же остается актуальной. Цель работы – получение 3D графеновых материалов путем химического восстановления и изучение из сорбционных свойств.

Методы

Синтез оксида графита по модифицированному методу Хаммерса и получение его водной суспензии

Лимитирующей стадией при окислении графита является процесс диффузии окислителя в межслоевое пространство графита, поэтому классический метод синтеза ОГ по методу Хаммерса был модифицирован [8].

Водные суспензии ОГ готовили растворением навески высушенного ОГ в дистиллированной воде. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в УЗ-ванне Codyson CD-4800 (42 кГц, 70 Вт) в течение 30 мин.

Получение восстановленного ОГ (вОГ)

Восстановление ОГ было проведено химическим методом с использованием в качестве восстановителей аскорбиновой кислоты (АК) и этилендиамина (ЭДА).

Восстановление АК

В термостатируемый реактор помещали навеску ОГ и добавляли дистиллированную воду (концентрация ОГ 7,8 мг/см³). Затем смесь обрабатывали УЗ в ультразвуковой ванне Codyson CD-4800 (42 кГц, 70 Вт) в течение 1 ч для получения суспензии ОГ. Добавляли в реактор навеску АК (соотношение масс ОГ:АК = 1:2). Взаимодействие ОГ с АК проводили при температуре 80°C в течение 3–4 ч. Полученный продукт восстановления – плотный черный гидрогель, повторяющий форму реактора.

Восстановление ЭДА

Синтез гидрогеля на основе ОГ проводился в стеклянном бюксе с герметично закрывающейся крышкой, в который добавляли точную навеску ОГ (0,045 г) и 15 мл дистиллированной воды. Затем полученную смесь подвергали УЗ-обработке в течение 40 мин с образованием гомогенной водной дисперсии ОГ (стойкая жидкость коричневого цвета). Далее к полученной дисперсии микрошприцом добавляли примерно 60 мкл ЭДА, доводя pH среды до 10–11, после чего реакционную смесь нагревали в течение 5–7 ч в сушильном шкафу при температуре 100°C до образования гидрогеля.

Получение аэрогелей с помощью сублимационной сушки

Графитовые аэрогели были получены путем высушивания синтезированных гидрогелей методом сублимации в лиофильной сушке EV-DF10A Top-press with manifold в течение 26 ч ($t = -65^\circ\text{C}$, $p = 0,1$ Па).

Исследование физико-химических свойств

Рентгенофазовый анализ (РФА)

Особенности структуры графита, ОГ и вОГ исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием CuK α излучения, длина волны $\lambda\alpha = 1,54181$ Å ($U = 30$ кВ, $I = 20$ мА). Дифрактограммы записывали в диапазоне углов $2\Theta = 8,0\text{--}90^\circ$ со скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$. Положение пиков на дифрактограммах определяли с точностью до $2\Theta = 0,04^\circ$. Расчетные и экспериментальные значения углов скольжения 2Θ оценивались с точностью ($\Delta 2\Theta \pm 0,05^\circ$). Расчетные и экспериментальные значения межплоскостных расстояний оценивались с точностью ($\Delta d(001) \pm 0,001$) нм. Оценку параметров дифрактограмм наноматериалов выполняли с использованием уравнения Вульфа–Брэгга:

$$2ds\sin\Theta = N\lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние, нм; Θ – угол скольжения, град.; N – порядок отражения; λ – длина волны, нм.

Метод комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали с помощью системы LabRam-300 (Horiba Scientific Inc.), оснащенной микроскопом (увеличение $50\times$ и $100\times$) и телекамерой. Длина волны возбуждения HeNe-лазера составляла 632,8 нм. Спектральное разрешение 2 см^{-1} . Особое внимание уделялось предотвращению нагрева, вызванного лазером, который мог бы привести к повреждению образца. Поэтому используемая мощность лазера находилась в пределах 0,05–5 МВт в зависимости от типа образца. Диапазонные частоты были откалиброваны по линии Si на уровне 520 см^{-1} и линии газообразного N₂ на уровне $2\,230\text{ см}^{-1}$. Было выполнено микрокартирование с пространственным разрешением ~ 1 мкм.

Средний размер кристаллического зерна в области sp² ОГ был рассчитан по уравнению [9]

$$L_a(\text{nm}) = \frac{[2,4 \cdot 10^{-10} \cdot (\lambda_i)^4]}{\left[\frac{I_D}{I_G} \right]}$$

где L_a – средний размер зерен; I_D и I_G – интенсивности пиков D и G на спектрах комбинационного рассеяния соответственно; λ_i – длина волны лазера (632,8 нм).

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Исследования морфологии и внутренней структуры углеродных наноматериалов проводили с использованием микроскопа JEM-200A фирмы JEOL. Образцы для микроскопии формировали на специально покрытых углеродом медных сетках путем помещения капли дисперсии исследуемого образца на сетку или нанесения его с помощью ультразвукового распылителя. Изображение в виде негативов фиксировали на фотопленку фирмы AGFA

(CAMERA CE, orthochromatic line film, ISO 9001 APPROVED). После проявления и сушки негативы оцифровывали при помощи фотокамеры SONY DSC-H5 или сканера CanoScan 8800F (Canon). Картину электронной дифракции для определения кристаллической структуры образца получали путем изменения фокусной площади магнитной линзы.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС)

Морфологию поверхности и элементный состав наноматериалов исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM-6490LV (Япония), оснащенного оборудованием для спектроскопии энергодисперсионного рентгеновского излучения (приставка INCA Penta FETx3, OXFORD Instruments, Великобритания).

Режим работы микроскопа: ускоряющее напряжение (U) – 10, 20 кВ, сила тока (I) – $(0,3 \dots 3,0) \times 10^{-10}$ А, увеличение – $\times 50 \dots \times 20\,000$, контраст во вторичных и отраженных (обратно рассеянных) электронах. Образцы наносились на специальную подложку из двустороннего углеродного скотча. Остатки образцов, не приклеившихся к подложке, удаляли при помощи струи воздуха. Затем образцы помещали в колонну микроскопа для проведения исследований. В случае непроводящих образцов на поверхность порошка наносили токопроводящий слой алюминия методом напыления в вакуумной установке ВУП-5.

Элементный состав выбранных микроучастков исследуемого объекта, процентное соотношение выявленных элементов и их топографию распределения на объекте при проведении микроскопических исследований определяли с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA Energy-350.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR)

ИК-Фурье-спектры образцов гидрогелей и аэрогелей, содержащих около 2% материала по массе, были получены на спектрометре Bruker Alpha, оснащенном детектором на основе дейтерированного триглицинсульфата в матрице KBr. Измерения проводились в диапазоне от 400 до 4 000 cm^{-1} с разрешением по волновому числу 4 cm^{-1} , а данные представлены как средние значения 16 сканирований для каждого образца.

Измерение удельной поверхности аэрогелей по индикатору метиленовому голубому (МГ)

Измерение удельной поверхности аэрогеля проводили по методу [10]. Навеску 1 мг аэрогеля помещали в стакан емкостью 150 cm^3 и добавляли 25 cm^3 дистиллированной воды. Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке и добавляли 1 cm^3 5Н раствора H_2SO_4 . Суспензию титровали раствором МГ со скоростью 0,1 $\text{cm}^3/\text{мин}$. После добавления каждой порции титранта пипеткой наносили каплю суспензии на фильтр «синяя лента». Титрование продолжали до появления голубого ареала вокруг темного пятна капли суспензии графита. Удельную поверхность $S_{уд}$ (в $\text{м}^2/\text{г}$) вычисляют по формуле

$$S_{уд} = \frac{V \cdot C \cdot N \cdot A_m}{m \cdot M},$$

где V – объем раствора метиленового голубого, израсходованный на титрование, см^3 ; C – концентрация метиленового голубого, израсходованного на титрование, $\text{г}/\text{см}^3$; N – постоянная Авогадро, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$; A_m – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного метиленового голубого в плотно упакованной пленке на поверхности графита, равная $106 \times 10^{-20} \text{ м}^2$; m – масса навески порошка в ОГ, г; M – молекулярная масса метиленового голубого, равная 373,9 г/моль.

Результаты

Характеристика ОГ

Фазовый состав образцов исследован методом РФА. На рис. 1 представлены рентгенограммы исходного графита и ОГ. Для чистого графита наблюдается пик базального отражения (002) при $2\Theta = 26,6^\circ$, что соответствует межплоскостному расстоянию 0,34 нм. После окисления исходного графита пик отражения 002 сместился в сторону меньшего угла $2\Theta = 11,41^\circ$, что соответствует слоистой структуре окисленного графита с расстоянием между слоями, равным примерно 0,8 нм, и с количеством слоев в упаковке $\sim 16\text{--}17$. Однако на рентгенограмме ОГ дополнительно наблюдаются малоинтенсивные рефлексы $2\Theta = 22,78^\circ$ и $2\Theta = 26,36^\circ$, относящиеся к фазам неокисленного графита и графита соответственно, но утратившие свою слоистую структуру.

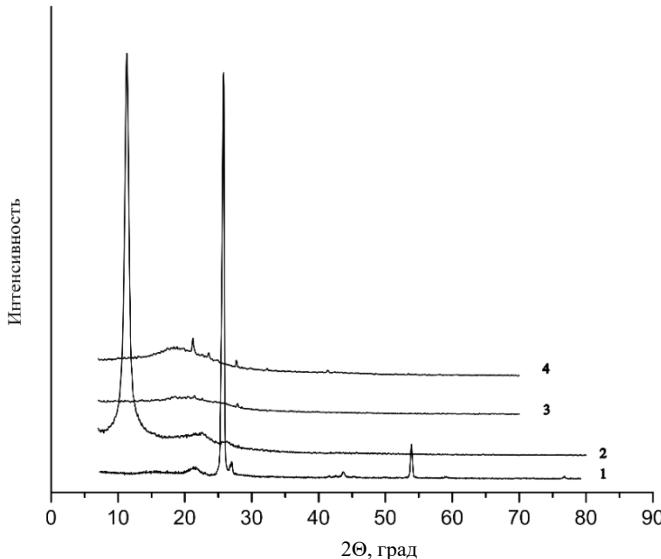


Рис. 1. Рентгенограммы исходного графита (1), оксида графита (2), восстановленного оксида графита аскорбиновой кислотой (3) и этилендиамином (4)

Спектры комбинационного рассеяния света приготовленного образца ОГ показали типичные пики D и G вблизи 1355 и $1587\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ соответ-

ственno [9]. Согласно данным Рамановской спектроскопии, приведенным в табл. 1, большое соотношение интенсивностей I_D/I_G дает основание утверждать, что появление кислородсодержащих функциональных групп нарушило первоначальную структуру графита и размеры кристаллических зерен графита с sp^2 -доменами значительно сократились по сравнению с исходным графитом. Так, размеры кристаллитов в окисленном графите составили примерно 31 нм, в то время как в исходном графите размеры кристаллитов равны примерно 641 нм.

Таблица 1

Данные Рамановской спектроскопии

Образцы	Частота, см^{-1}		Интенсивность (I), отн. ед.		I_D/I_G	L_a , нм
	Полоса D	Полоса G	Полоса D	Полоса G		
Графит	1 333	1 581	38,96	705,1	0,06	641,4
ОГ	1 355	1 589	150	121	1,24	31,4

Результаты исследования поверхности образцов ОГ методами электронной микроскопии (рис. 2, δ) показали, что поверхность ОГ однородна, слегка деформирована, пор не наблюдается, однако размытые дифракционные рефлексы могут говорить о разнонаправленности листов графена в пространстве. Элементный анализ образцов ОГ, проведенный методом СЭМ-ЭДС (табл. 2), подтверждает окисление графита, при этом соотношение процентного содержания С/О = 1,6.

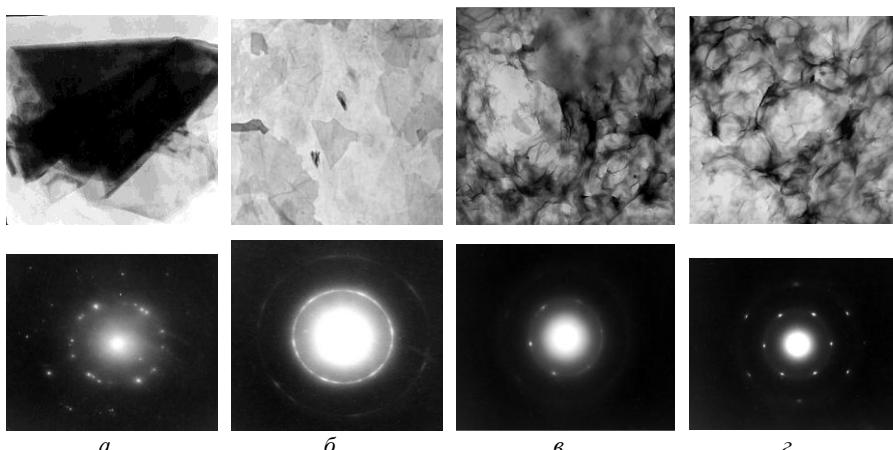


Рис. 2. Данные просвечивающей электронной микроскопии и электронная дифракция для графита (а), оксида графита (б), гидрогелей, полученных при восстановлении оксида графита этилендиамином (в), гидрогелей, полученных при восстановлении оксида графита аскорбиновой кислотой (г)

FTIR-анализ показал (рис. 3, а), что в синтезированных образцах ОГ отсутствует значимое количество эпокси-групп, так как в интервалах частот 870–930 см^{-1} и 1 240–1 260 см^{-1} отсутствуют полосы поглощения, характерные для них [11].

Таблица 2

Элементный состав оксида графита и его восстановленных форм

Элементы	Содержание элементов, %		
	ОГ	вОГ-АК	вОГ-ЭДА
S K _a	1,6 ± 0,0	0,12 ± 0,03	0,32 ± 0,05
O K _a	38,3 ± 0,2	33,26 ± 1,91	20,99 ± 1,84
N K _a	—	—	15,73 ± 1,19
C K _a	59,8 ± 0,2	66,62 ± 1,88	62,96 ± 1,22
Cl K _a	0,3 ± 0,0	—	—

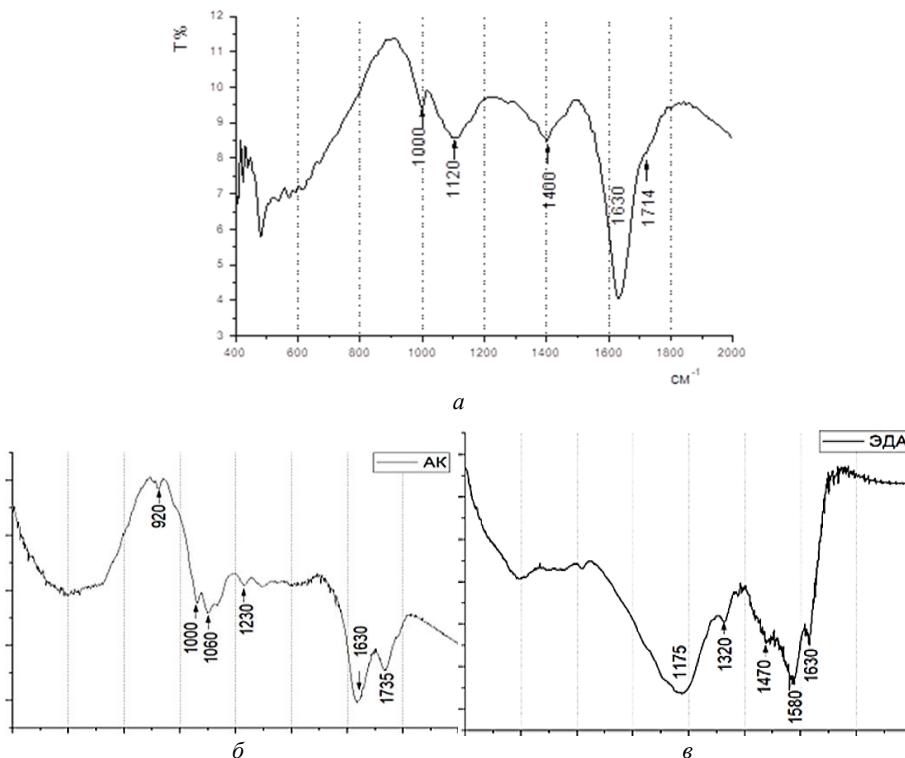


Рис. 3. ИК-спектры оксида графита (а) и его восстановленных форм (б, в)

На полученном спектре идентифицируется поглощение при 1 000, 1 120 и 1 630 cm^{-1} , что соответствует колебаниям C—O-связи в алcoxи-группах и гидроксильных группах, связанных с углеродом. Плечо в диапазоне 1 710 cm^{-1} и поглощение при 1 400 cm^{-1} отвечают колебаниям C=O-связи в карбонильных группах.

Получение гидрогелей и аэрогелей из ОГ и их характеристика

Формирование 3D графеновых материалов осуществляли в процессе химического восстановления ОГ. В качестве восстановителей использовались

ЭДА и АК. Использование ЭДА в качестве восстановителя дает возможность получить образцы вОГ, функционализированные аминогруппами. Однако отсутствие значимого количества эпоксигрупп на поверхностях ОГ ставит под сомнение предложенный К. Vrettos [12] механизм взаимодействия аминов с эпоксигруппами в ОГ.

Во время восстановления нанолисты ОГ агломерировались, образуя монолитные гидрогели. Максимальную усадку имел гидрогель, полученный в среде этилендиамина (50% в линейном размере), в то время как гидрогели, полученные в результате восстановления АК, показали хорошую стабильность к расслоению. Гидрогели тщательно промывали водой для удаления непрореагировавших восстановителей, а затем высушивали до состояния аэрогелей с помощью сублимационной сушки.

Согласно данным рентгенограмм, приведенных на рис. 1, восстановление ОГ прошло в присутствии как ЭДА, так и АК. Однако углеродные кольцевые структуры не смогли восстановить свой первоначальный вид и даже еще больше исказились, о чем свидетельствует сильно уширенный пик отражения 002 при $2\Theta = 18-25^\circ$, а смещение пика отражения 002 в сторону больших углов говорит и об уменьшении межплоскостного расстояния между листами графена и его аморфной структуре. Согласно данным СЭМ-ЭДС (табл. 2), в образцах вОГ определяется значительное количество кислорода, что еще раз подтверждает отсутствие полного восстановления ОГ. Сера в образцах ОГ и его восстановленных формах указывает на наличие остаточных сульфогрупп на поверхности листов графена после окисления графита серной кислотой. Интересно отметить, что в процессе восстановления ОГ АК содержание серы значительно уменьшилось. Азот, как следовало ожидать, определяется только в образцах ОГ, восстановленного ЭДА. Полного восстановления не наблюдалось ни в одном из восстановителей. О неполноте восстановления свидетельствуют характеристические полосы колебания С-О в аллоксигруппах ($1\ 000-1\ 120\ \text{cm}^{-1}$) на ИК-спектрах вОГ (рис. 3, б, в). После восстановления полосы, соответствующие кислородным группам при $1\ 120, 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$, в ИК-спектрах восстановленного ОГ значительно уменьшились, особенно в образцах вОГ-АК.

На изображениях ПЭМ поверхности образцов вОГ (рис. 2, в, г) наблюдаются морщинистые графеновые листы. Такую морфологию вОГ можно объяснить связью между межслойными графеновыми листами с помощью различных функциональных групп, а также наличием напряжений и дефектов, возникающих во время формирования гидрогеля. Электронная дифракция для вОГ-АК демонстрирует идеальную гексагональную решетку графита в рассматриваемой области. Однако несмотря на то, что картины электронной дифракции для всех вОГ представлены одним набором дифракционных максимумов, что подтверждает монослойную природу пластинок графена в них, для вОГ-ЭДА резкие дифракционные рефлексы стали размытыми. Это указывает на вариации наклона слоя графена в этих образцах восстановленного ОГ в различных областях в пределах апертуры электронного пучка.

Сублимационная сушка полученных гидрогелей позволила получить из них аэрогели, в которых 3D расположение листов графена стало фиксированным. И действительно, согласно результатам СЭМ образцы аэрогелей ОГ, полученных при восстановлении АК (рис. 4, *a*), максимально сохранили свою слоистую структуру. Так, расстояние между слоями графита в вОГ-АК колебалось от 2 до 100 мкм, а для вОГ-ЭДА характерна выраженная 3D структура листов графитов. На рис. 4, *б* видно, что на поверхности вОГ-ЭДА визуализируются складки и поры размерами от 1,5 до 20,0 мкм. Полученная морфология может обусловливать высокую пористость образцов вОГ-ЭДА.

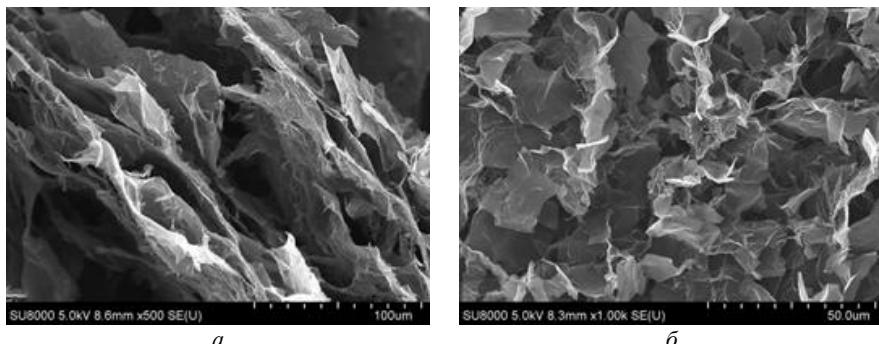


Рис. 4. Снимки сканирующей электронной микроскопии поверхности аэрогелей, восстановленных из оксида графита аскорбиновой кислотой (*а*) и этилендиамином (*б*)

Однако процесс восстановления ОГ ЭДА, согласно [12, 13], протекает с одновременной функционализацией его молекулами восстановителя. Действительно, после восстановления / функционализации ОГ ЭДА на ИК-спектре появились полосы при $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям N–H-связи, валентным колебаниям C–N-связи, и широкая полоса в интервале $1\ 000\text{--}1\ 200\ \text{cm}^{-1}$, соответствующая растяжению C–N-связи. Отсутствие сигнала в интервале частот $1\ 650\text{--}1\ 770\ \text{cm}^{-1}$ (валентные колебания C=O-связи альдегидных групп) и наличие сигнала при $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ (валентные колебания C=N групп) дают основание предполагать взаимодействие именно карбонильных групп ОГ с аминами (рис. 5).

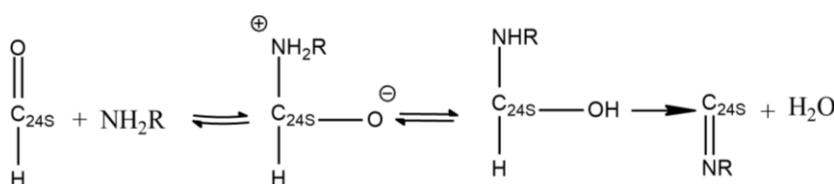


Рис. 5. Схема взаимодействия карбонильной группы оксида графита с аминами

Таким образом, полученные образцы вОГ имеют различную морфологию. Для образцов вОГ-ЭДА, исходя из данных ИК-спектроскопии, можно предположить не только восстановление ОГ, но и его функционализацию аминогруппами. Кроме того, образцы вОГ-ЭДА, согласно данным СЭМ, могут

обладать хорошей пористостью. Это предположение было проверено измерением удельной поверхности вОГ по адсорбции МГ. Результаты измерения удельной поверхности вОГ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) порошков аэрогелей, измеренная по индикатору метиленовому голубому

Образцы	вОГ-ЭДА	вОГ-АК
$S_{уд}$, м ² /г	512,25 ± 35,85	461,03 ± 18,44

Действительно, образцы вОГ-ЭДА имеют большую удельную поверхность, чем вОГ-АК. Однако полученные значения $S_{уд}$ образцов вОГ все-таки оказались меньше, чем приведенные в работах [14–16] для образцов оксида графена и вОГ. Объяснить полученные различия можно разницей в условиях проведения измерений. Так, в выбранной нами методике определение $S_{уд}$ проводилось в кислой среде, в то время как в работе [17] более высокие значения удельной поверхности 1 500 м²/г были получены при pH выше 7.

Заключение

Проведено восстановление ОГ при воздействии ультразвука в водной среде АК и ЭДА. В результате восстановления были получены аэрогели, которые имеют различную морфологию. Оказалось, что образцы вОГ обладают различными сорбционными свойствами. Так, величина удельной поверхности по МГ для вОГ-ЭДА составила 512,25 ± 35,85 м²/г, в то время как для вОГ-АК 461,03 ± 18,44 м²/г. Однако полученные результаты практически вполовину меньше приведенных в литературе. Данное различие может быть объяснено разницей в условиях определения удельной поверхности. Кроме того, в процессе восстановления ОГ ЭДА происходит функционализация его аминами, что дает возможность использовать его как платформу для создания новых функциональных материалов.

Список источников

1. Wan W., Zhang R., Li W., Liu H., Lin Y., Li L., Zhou Y. Graphene-carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes // Environmental Science: Nano. 2016. Vol. 3 (1). P. 107–113.
2. Yan Y., Shin W.I., Chen H., Lee S.-M., Manickam S., Hanson S., Zhao H., Lester E., Wu T., Pang C.H. A recent trend: application of graphene in catalysis // Carbon Letters. 2021. Vol. 31. P. 177–199.
3. Chataoui H., Mekkaoui A.A., Elmouli H., Bahsis L., Anane H., El Houssame S. A DFT investigation of the catalytic oxidation of benzyl alcohol using graphene oxide // Journal of Molecular Modeling. 2023. Vol. 29 (9). Art. 288.
4. Jahan N., Roy H., Reaz A.H., Arshi S., Rahman E., Firoz S.H., Islam M.S. A comparative study on sorption behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide towards methylene blue // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. 2022. Vol. 6 (5). Art. 100239.
5. Riaz M.A., Hadi P., Abidi I.H., Tyagi A., Oua X., Luo Z. Recyclable 3D graphene aerogel with bimodal pore structure for ultrafast and selective oil sorption from water // RSC Advances. 2017. Vol. 7 (47). P. 29722–29731.

6. Liu X., Ma R., Wang X., Ma Y., Yang Y., Zhuang L., Zhang S., Jehan R., Chen J., Wang X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review // *Environmental Pollution*. 2019. Vol. 252. P. 62–73.
7. Majumdar B., Sarma D., Sarma T.K. Carbocatalytic Activity of Graphene Oxide in Organic Synthesis // *Graphene Oxide – Applications and Opportunities*. 2018. Vol. 3. P. 25–37.
8. Алемасова Н.В., Сухова С.Р., Кравченко В.В., Зозуля М.А., Прокофьева Л.А., Бурховецкий В.В., Савоськин М.В. Влияние ультразвука на структуру восстановленного тиомочевиной оксида графита // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. № 12. С. 765–774.
9. Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88 (16). Art. 163106.
10. Алдашева Н.Т. Определение адсорбционной активности удельной поверхности искусственного графита по индикатору метиленовому голубому // *Бюллентень науки и практики*. 2020. № 6 (4). С. 252–256.
11. Brusko V., Khannanov A., Rakhmatullin A., Dimiev A.M. Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide // *Carbon*. 2024. Vol. 229. Art. 119507.
12. Vrettos K., Karouta N., Loginos P., Donthula S., Gournis D., Georgakilas V. The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels // *Frontiers in Materials*. 2018. Vol. 5. Art. 20.
13. Gonçalves M.G., Costa V.O., Martinez A.H.G., Régnier B.M., Gomes G.C.B., Zarbin A.J.G., Orth E.S. Functionalization of graphene oxide via epoxide groups: a comprehensive review of synthetic routes and challenges // *Frontiers in Carbon*. 2024. Vol. 3. Art. 1393077.
14. Gudkov M.V., Melnikov V.P. Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Aerogels // *Graphene Oxide – Applications and Opportunities*. 2018. Vol. 4. P. 39–55.
15. Zhang S., Wang H., Liu J., Bao C. Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water // *Materials Letters*. 2019. Vol. 261. Art. 127098.
16. Chia C.H., Razali N.F., Sajab M.S., Zakaria S., Ming H.N., Lim Hn. Methylene blue adsorption on graphene oxide // *Sains Malaysiana*. 2013. Vol. 42 (6). P. 819–826.
17. Ortiz-Anaya I., Nishina Y. Refined Surface Area Determination of Graphene Oxide Using Methylene Blue as a Probe Molecule: A Comparative Approach // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2024. Vol. 97 (11). URL: <https://academic.oup.com/bcsj/article/97/11/uoaee118/7889413?login=false>

References

1. Wan W., Zhang R., Li W., Liu H., Lin Y., Li L., Zhou Y. Graphene–carbon nanotube aerogel as an ultra-light, compressible and recyclable highly efficient absorbent for oil and dyes. *Environmental Science: Nano*. 2016, 3(1), 107–113.
2. Yan Y., Shin W.I., Chen H., Lee S.-M., Manickam S., Hanson S., Zhao H., Lester E., Wu T., Pang C.H. A recent trend: application of graphene in catalysis. *Carbon Letters*. 2021, 31, 177–199.
3. Chataoui H., Mekkaoui A.A., Elmouli H., Bahsis L., Anane H., El Houssame S. A DFT investigation of the catalytic oxidation of benzyl alcohol using graphene oxide. *Journal of Molecular Modeling*. 2023, 29(9), 288.
4. Jahan N., Roy H., Reaz A.H., Arshi S., Rahman E., Firoz S.H., Islam M.S. A comparative study on sorption behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide towards methylene blue. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2022, 6(5), 100239.
5. Riaz M.A., Hadi P., Abidi I.H., Tyagi A., Oua X., Luo Z. Recyclable 3D graphene aerogel with bimodal pore structure for ultrafast and selective oil sorption from water. *RSC Advances*. 2017, 7(47), 29722–29731.

6. Liu X., Ma R., Wang X., Ma Y., Yang Y., Zhuang L., Zhang S., Jehan R., Chen J., Wang X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review. *Environmental Pollution*. 2019, 252, 62–73.
7. Majumdar B., Sarma D., Sarma T.K. Carbocatalytic Activity of Graphene Oxide in Organic Synthesis. *Graphene Oxide - Applications and Opportunities*. 2018, 3, 25–37.
8. Alemasova N.V.; Suxova S.R.; Kravchenko V.V.; Zozulya M.A.; Prokof'eva L.A.; Burxoveczkij V.V.; Savos'kin M.V. Vliyanie ul'trazvuka na strukturu vosstanovlennogo tio-mochevinoj oksida grafita [Sonication impact on the structure of graphite oxide reduced by thiourea]. *Fiziko-ximicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*. 2020, 12, P. 765–774.
9. Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 2006, 88(16), 163106.
10. Aldasheva N.T. Opredelenie adsorpcionnoj aktivnosti udel'noj poverxnosti iskusstvennogo grafita po indikatoru metilenovomu golubomu [Determination of the adsorption activity of the specific surface of artificial graphite by the indicator of methylene blue]. *Byulleten' nauki i praktiki*. 2020, 6(4), P. 252–256.
11. Brusko V., Khannanov A., Rakhmatullin A., Dimiev A.M. Unraveling the infrared spectrum of graphene oxide. *Carbon*. 2024, 229, 119507.
12. Vrettos K., Karouta N., Loginos P., Donthula S., Gournis D., Georgakilas V. The Role of Diamines in the Formation of Graphene Aerogels. *Frontiers in Materials*. 2018, 5, 20.
13. Gonçalves M.G., Costa V.O., Martinez A.H.G., Régnier B.M., Gomes G.C.B., Zarbin A.J.G., Orth E.S. Functionalization of graphene oxide via epoxide groups: a comprehensive review of synthetic routes and challenges. *Frontiers in Carbon*. 2024, 3, 1393077.
14. Gudkov M.V., Melnikov V.P. Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Aerogels. *Graphene Oxide - Applications and Opportunities*. 2018, 4, 39–55.
15. Zhang S., Wang H., Liu J., Bao C. Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water. *Materials Letters*. 2019, 261, 127098.
16. Chia C.H., Razali N.F., Sajab M.S., Zakaria S., Ming H.N., Lim Hn. Methylene blue adsorption on graphene oxide. *Sains Malaysiana*, 2013, 42(6), 819–826.
17. Ortiz-Anaya I., Nishina Y. Refined Surface Area Determination of Graphene Oxide Using Methylene Blue as a Probe Molecule: A Comparative Approach. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2024, 97(11). URL: <https://academic.oup.com/bcsj/article/97/11/uoae118/7889413?login=false>

Information about the authors:

Гнатовская Виктория Валерьевна – младший научный сотрудник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: viktoriasuhareva777@gmail.com

Куриленко Дарья Тарасовна – младший научный сотрудник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: kurilencodash@yandex.ru

Осколкова Оксана Николаевна – младший научный сотрудник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: gares@list.ru

Выливок Елена Андреевна – техник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: alena.viliwok@yandex.ru

Хомутова Екатерина Валерьевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанесенных функциональных материалов Института физико-

органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: ek.khomutova75@yandex.ru

Ларин Александр Александрович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией нанесенных функциональных материалов Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия); старший научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва, Россия). E-mail: al_larin@ioc.ac.ru

Волкова Галина Кузьминична – научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий Донецкого физико-технический института им. А.А. Галкина (Донецк, Россия); инженер отдела супрамолекулярной химии Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: volkova9586@mail.ru

Глазунова Валентина Александровна – научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий Федерального государственного бюджетного научного учреждения Донецкого физико-технический института им. А.А. Галкина (Донецк, Россия); инженер отдела супрамолекулярной химии Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко (Донецк, Россия). E-mail: glasunova2007@rambler.ru

Дарья Евгеньевна Наймушина – инженер-исследователь лаборатории новых функциональных материалов Федерального государственного бюджетного научного учреждения Донецкого физико-технический института им. А.А. Галкина (Донецк, Россия). E-mail: musia.2014@yandex.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Сведения об авторах:

Gnatovskaya Viktoriya V. – Junior Scientist at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: viktoria.suhareva777@gmail.com

Kurilenko Darya T. – Junior Scientist at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: kurilenckodash@yandex.ru

Oskolkova Oksana N. – Junior Scientist at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: gares@list.ru

Vylivok Elena A. – Technical at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: alena.viliwok@yandex.ru

Khomutova Ekaterina V. – Candidate of Biology Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: ek.khomutova75@yandex.ru

Larin Alexander A. – Candidate of Chemical Sciences, Head at the Laboratory of Applied Functional Materials, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation); Senior Researcher at the Laboratory of Nitrogen-containing Compounds, Institute of Organic Chemistry named after N.D. Zelinsky of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation). E-mail: al_larin@ioc.ac.ru

Volkova Galina K. – Researcher, Department of Physics and Engineering of High Pressure and Advanced Technologies, Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, Russian Federation); Engineer, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: volkova9586@mail.ru

Glazunova Valentina A. – Researcher, Department of Physics and Engineering of High Pressure and Advanced Technologies, Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, Russian Federation); Engineer, Department of Supramolecular Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (Donetsk, Russian Federation). E-mail: glasunova-2007@rambler.ru

Naimushina Darya E. – Research engineer at the Laboratory of New Functional Materials, Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, Russian Federation). E-mail: musia.2014@yandex.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*The article was submitted 23.01.2025; accepted for publication 29.09.2025
Статья поступила в редакцию 23.01.2025; принята к публикации 29.09.2025*

Научная статья
УДК 547-386
doi: 10.17223/24135542/38/7

Синтез, антиагрегационные и антикоагуляционные свойства некоторых производных 1-бензилизатина

Андрей Владимирович Богданов¹, Алевтина Яковлевна Мельникова²,
Евгений Евгеньевич Пономарев³, Зульфия Альбертовна Валиуллина⁴,
Александр Владимирович Самородов⁵

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^{2, 3} Московский государственный университет технологий и управления
им. К.Г. Разумовского, Москва, Россия

⁴ Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия

⁵ Уфимский юридический институт МВД России, Уфа, Россия

¹ abogdanov@inbox.ru

² may22.03@yandex.ru

³ eroponmarev@mftmgutu.ru

⁴ AVSamorodov@gmail.com

⁵ z_suleimanova@mail.ru

Аннотация. Реакцией алкилирования натриевой соли изатина различными галогенсодержащими бензилгалогенидами с высокими выходами получена серия 1-бензилизатинов. Удобство данного подхода заключается в отсутствии необходимости промежуточного выделения натриевой соли и эффективности применения как хлор- так и бромметилбензолов. Показано, что использование бензилбромидов выгоднее с точки зрения увеличения выхода целевых соединений. Строение новых производных изатина было однозначно доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР ¹Н и ¹³С, состав – масс-спектрометрией и элементным анализом. Интересной особенностью спектров ESI, зарегистрированных в положительной моде, является наличие пиков, соответствующих массам протонированных молекул изатинов. При исследовании влияния соединений 3–7 на систему гемостаза установлено, что показатели медиан антиагрегационной активности ряда новых галогенсодержащих 1-бензилизатинов составили 17,8, 14,3, 15,4, 14,1 и 11,3% (р < 0,05 для всех значений) относительно контроля, что соответствует значениям ацетил-салициловой кислоты. При этом соединения 3, 4, 6, 7 эффективнее препарата сравнения удлиняли значение латентного периода на 11,8, 10,5, 4,3 и 26,5% (р < 0,05 для всех значений) соответственно, что, вероятно, может свидетельствовать о более широком антитромботическом потенциале данных соединений. При оценке антикоагуляционной активности установлено, что весь ряд исследуемых 1-бензилизатинов (3–7) проявляет различной степени выраженности влияние на коагуляционный компонент гемостаза, который заключается в удлинении активированного парциального тромбопластинового времени. Показано, что влияние на систему гемостаза новых соединений зависит от природы галогена в бензильном фрагменте. Наиболее активное соединение в отношении системы гемостаза – 1-(2-хлорбензил)индолин-2,3-дион – содержит 2-хлорбензильный заместитель (3), введение дополнительного атома хлора в положение 4 (соединение (5)) или фтора

в положение 4 и 6 (соединения (4, 6, 7)) приводит к незначительному снижению антиагрегационной и антикоагуляционной активности.

Ключевые слова: изатин, алкилирование, антиагрегационная активность, антикоагуляционная активность

Для цитирования: Богданов А.В., Мельникова А.Я., Пономарев Е.Е., Валиуллина З.А., Самородов А.В. Синтез, антиагрегационные и антикоагуляционные свойства некоторых производных 1-бензилизатина // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 86–96. doi: 10.17223/24135542/38/7

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/7

Synthesis, antiaggregation and anticoagulation properties of some 1-benzylisatin derivatives

Andrei V. Bogdanov¹, Alevtina Ya. Melnikova², Evgeny E. Ponomarev³,
Zulfiya A. Valiullina⁴, Aleksandr V. Samorodov⁵

¹ Kazan (Volga region) federal university, Kazan, Russian Federation

^{2, 3} Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management,
Moscow, Russian Federation

⁴ Bashkir State Medical University, Ufa, Russian Federation

⁵ Ufa Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia (Ufa, Russian Federation)

¹ abogdanov@inbox.ru

² may22.03@yandex.ru

³ eponomarev@mftgutu.ru

⁴ AVSamorodov@gmail.com

⁵ z_suleimanova@mail.ru

Abstract. A series of 1-benzylisatins was obtained in high yields by alkylation of sodium isatin with various halogen-containing benzyl halides. The convenience of this approach lies in the absence of the need for intermediate isolation of the sodium salt and the efficiency of using both chloro- and bromomethylbenzenes. It was shown that the use of benzyl bromides is more advantageous from the point of view of increasing the yield of the target compounds. The structure of the new isatin derivatives was unambiguously proven by IR spectroscopy and ¹H and ¹³C NMR, the composition – by mass spectrometry and elemental analysis. An interesting feature of the ESI spectra recorded in the positive mode is the presence of peaks corresponding to the masses of protonated isatin molecules. When studying the effects of compounds (3-7) on the hemostasis system, it was found that the median antiaggregation activity values of a number of new halogen-containing 1-benzylisatins were 17.8%, 14.3%, 15.4%, 14.1%, and 11.3% (p<0.05 for all values) relative to the control, which corresponds to the values of acetylsalicylic acid. At the same time, compounds 3, 4, 6, and 7 were more effective than the comparison drug in prolonging the latent period by 11.8%, 10.5%, 4.3%, and 26.5% (p<0.05 for all values), respectively, which may probably indicate a broader antithrombotic potential of these compounds. When evaluating the anticoagulant activity, it was found that the entire series of 1-benzylisatins under study (3-7) exhibited varying degrees of influence on the coagulation component of hemostasis, which consisted of prolongation of the activated partial thromboplastin time. It was shown that the effect of new compounds on the hemostatic system depended on the nature of the halogen in

the benzyl fragment. The most active compound in relation to the hemostatic system, 1-(2-chlorobenzyl)indoline-2,3-dione, contained a 2-chlorobenzyl substituent (3); introduction of an additional chlorine atom at position 4 (compound (5)) or fluorine at positions 4 and 6 (compounds (4, 6, 7)) resulted in a slight decrease in antiaggregation and anticoagulant activity.

Keywords: isatin, alkylation, antiaggregation activity, anticoagulant activity

For citation: Bogdanov, A.V., Melnikova, A.Ya., Ponomarev, E.E., Valiullina, Z.A., Samorodov, A.V. Synthesis, antiaggregation and anticoagulation properties of some 1-benzylisatin derivatives. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 86–96. doi: 10.17223/24135542/38/7

Введение

Изатин имеет природное происхождение и в то же время является коммерчески и синтетически легкодоступным соединением. Легкость модификации по карбонильной группе, ароматическому фрагменту и атому азота позволяет исследователям в этой области рассматривать данную структуру в качестве базовой платформы для медицины, органического синтеза, химии функциональных материалов [1–4]. С точки зрения медицинской химии изатин рассматривается как объект «молекулярной гибридизации» с возможностью управления свойствами его производных в результате модификации того или иного реакционного центра [5]. Известно, что многочисленные производные изатина проявляют различные виды биологической активности, такие как противораковая [6], антитуберкулезная [7], antimикробная [8], фунгицидная [9] и др. Функционализация оксиндольного цикла гидразонным фрагментом зачастую приводит к проявлению данными соединениями новых видов активности (рис. 1).

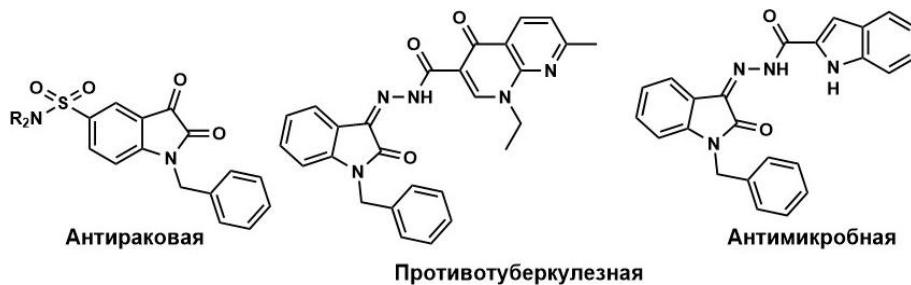


Рис.1. Представители биологически активных производных 1-бензилизатина

При этом следует отметить существенное влияние строения заместителей на периферии гетероциклической платформы на уровень и тип физиологического действия. Учитывая вышеописанное, можно сделать вывод о наибольших перспективах разработки новых лекарственных препаратов на основе 1-бензилизатинов.

Материалы и методы

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборах Bruker Avance-400, Bruker Avance-600 в CDCl_3 . Масс-спектры ESI регистрировали на масс-спектрометре AmazonX. ИК-спектры получены на приборе Bruker Vector-22 супензий веществ в пластинах КВг. Температуры плавления измеряли на приборе SMP10 Stuart. Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector 2000 CHNS-O. Исследования влияния на систему гемостаза проводились в строгом соответствии с «Руководством по проведению доклинических исследований лекарственных средств» [10]. Эксперименты проводились в условиях *in vitro* с использованием крови здоровых доноров-мужчин в возрасте 18–24 лет (всего 36 доноров). Исследование одобрено этическим комитетом ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России (протокол № 1 от 30 января 2024 г.). Перед забором крови от всех участников было получено информированное согласие.

Кровь забирали из локтевой вены с помощью системы вакуумного сбора крови BD Vacutainer® (Becton, Dickinson and Company, США). В качестве стабилизатора венозной крови использовали 3,8%-ный раствор цитрата натрия в соотношении 9:1. Центрифугирование цитратной крови проводили на центрифуге ОПН-3.02 (ОАО ТНК «Дастан», Киргизия). Изучение влияния на агрегацию тромбоцитов проводили по методу Born [11] с использованием агрегометра АТ-02 (НПЦ Медтехника, Москва, Россия). Оценку антиагрегационной активности исследуемых соединений и препаратов сравнения начинали с конечной концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве индукторов агрегации использовали аденоzinийфосфат (АДФ; 20 мкг/мл) и коллаген (5 мг/мл) (ООО «Технология-Стандарт», Барнаул, Россия).

Изучение антикоагулянтной активности проводили по общепринятым тестам коагуляции с использованием оптического двухканального автоматического анализатора свертывания крови Solar CGL 2110 (ЗАО «Солар», Минск, Беларусь). Изучались следующие параметры: активированное частичное тромбопластиновое время (АЧТВ), протромбиновое время (ПВ) и концентрация фибриногена по методу Клаусса (ООО «Технология-Стандарт», Барнаул, Россия) [12]. Определение антикоагуляционной активности исследуемых соединений и препарата сравнения проводилось в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл. В качестве препаратов сравнения использованы 2-ацетилоксибензойная кислота («Ацетилсалициловая кислота», Фармацевтическая фабрика Шандонг Ксинхуа Фармасьютикал Ко., ЛТД, Китай, серия 002474, годен до 04.2027) и «Гепарин натрия» (ОАО «Синтез», Россия, серия 02448, годен до 01.2026).

Результаты исследования антикоагулянтной и антиагрегационной активности обрабатывались с использованием статистического пакета Statistica 10.0 (StatSoft Inc., США). Для проверки нормальности распределения фактических данных использовался критерий Шапиро–Уилка. Форма распределения полученных данных отличалась от нормальной, поэтому для дальнейшего анализа использовались непараметрические методы. Данные были представлены в виде медиан и 25 и 75 процентилей. Анализ дисперсии

проводился с использованием теста Краскела–Уоллиса. Значение $p < 0,05$ считалось статистически значимым.

Экспериментальная часть

Общая методика синтеза производных 1-бензилизатина (3–7). К раствору производного изатина (10 ммоль) в 20 мл ДМФА при перемешивании на магнитной мешалке при 10°C добавили 0,42 г (10 ммоль, 60%-ная суспензия в минеральном масле) гидрида натрия. Через 30 мин в реакционную массу при 10°C добавили 10 ммоль соответствующего бензилгалогенида. Полученный раствор перемешивали при 25°C в течение 3 ч, выливали в смесь 20 г льда с 50 мл воды. После самопроизвольного нагревания раствора до 25°C выпавший осадок отфильтровали, промывали последовательно диэтиловым и петролейным эфиром и высушивали в вакууме водоструйного насоса (18 мм рт. ст.).

1-(2-Хлорбензил)индолин-2,3-дион (3). Оранжевый порошок, выход 84%, т. пл. 179–181°C. Найдено, %: C, 66,21; H, 3,59; Cl, 12,89; N, 5,10. $C_{15}H_{10}ClNO_2$. Вычислено, %: C, 66,31; H, 3,71; Cl, 13,05; N, 5,16. ИК-спектр (KBr), см^{-1} : 2 921 (C–H), 2 854 (C–H), 1 744 (C=O), 1 615 (C=C), 1 470 (C–H), 1 352 (C–N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J Гц): 7,64 д. д. (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,5 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 0,8), 7,50 д. д. д. (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,8 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7,8 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 1,3 Гц), 7,43 д. м (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,5 Гц), 7,28–7,21 м (3H), 7,12 д. д. д. (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,7 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7,5 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 0,7 Гц), 6,77 уш. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,0 Гц), 5,07 с (2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ_{C} , м.д., J Гц): 182,9, 158,4, 150,2, 138,5, 134,7, 133,7, 130,5, 129,8, 129,2, 127,8, 125,6, 124,2, 117,7, 110,8, 41,0. Масс-спектр ESI: 272 [M + H] $^+$.

1-(2-Фторбензил)индолин-2,3-дион (4). Оранжевый порошок, 90%, т. пл. 148°C. Все физико-химические характеристики совпали с описанными ранее [10].

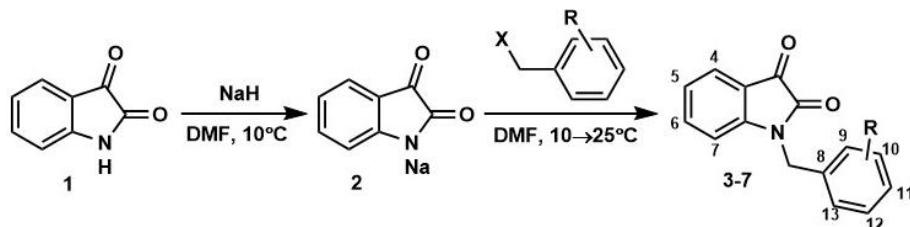
1-(2,4-Дихлорбензил)индолин-2,3-дион (5). Оранжевый порошок, выход 97%, т. пл. 188°C. Найдено, %: C, 58,70; H, 2,86; Cl, 23,03; N, 4,45. $C_{15}H_9Cl_2NO_2$. Вычислено, %: C, 58,85; H, 2,96; Cl, 23,16; N, 4,58. ИК-спектр (KBr), см^{-1} : 2 925 (C–H), 2 853 (C–H), 1 749 (C=O), 1 729 (C=O), 1 609 (C=C), 1 470 (C–H), 1 357 (C–N). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ м.д., J Гц): 7,65 д. д. (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,5 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 0,8), 7,52 д. д. д. (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,8 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7,8 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 1,4 Гц), 7,45 д (1H, $^4J_{\text{HH}}$ 1,8 Гц), 7,21 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,4 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 1,9 Гц), 7,18 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,4 Гц), 7,14 д. д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,6 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7,6 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 0,6 Гц), 6,75 уш. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,8 Гц), 5,02 с (2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ_{C} , м.д., J Гц): 182,9, 158,4, 150,5, 138,5, 133,0, 131,8, 130,0, 129,4, 128,2, 127,4, 125,5, 124,1, 117,7, 111,0, 41,4. Масс-спектр ESI: 306 [M + H] $^+$.

1-(2-Хлор-4-фторбензил)индолин-2,3-дион (6). Оранжевый порошок, 92%, т. пл. 188°C. Все физико-химические характеристики совпали с описанными ранее [10].

1-(2-Хлор-6-фторбензил)индолин-2,3-дион (7). Оранжевый порошок, 89%, т. пл. 153°C. Все физико-химические характеристики совпали с описанными ранее [13].

Обсуждение результатов

Используя разработанный ранее подход к функционализации изатина по эндоциклическому атому азота [14], в данной работе был получен ряд производных изатина, содержащих атомы галогена в бензильном заместителе (рис. 2).



R = 2-Cl, X = Cl (3); 2-F, X = Br (4); 2,4-di-Cl, X = Br (5); 2-Cl-4-F, X = Br (6); 2-F-6-Cl, X = Cl (7)

Рис. 2. Схема реакции получения производных 1-бензилизатина

Строение новых производных изатина **3, 5** было однозначно доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР ^1H , состав – масс-спектрометрией и элементным анализом. Так, ИК-спектры данных соединений содержат интенсивные полосы поглощения на 1 740 и 1 610 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей C=O и C=C. В масс-спектрах моно- и дихлорпроизводных **3, 5**, зарегистрированных с помощью метода ионизации электронным распылением (ESI), присутствуют пики с массами 272 и 306, соответствующие протонированным формам молекул.

В спектре ЯМР ^1H 1-(2,4-дихлорбензил)изатина **5**, зарегистрированного в дейтерохлороформе, присутствует восемь сигналов протонов (рис. 3). В самых сильных полях резонируют метиленовые протоны. В области 6,7–7,7 м.д. проявляются ароматические протоны, при этом легко можно приписать сигналы протонов оксиндола и бензильного заместителя. Так, сигнал протона H^{13} проявляется в виде дублета при 7,19 м.д. Дублет дублетов с константами спин-спинового взаимодействия (KCCB) $^3J_{\text{HH}}$ 8,4 Гц и $^4J_{\text{HH}}$ 1,9 Гц при 7,21 м.д. и дублет при 7,45 м.д. с KCCB $^4J_{\text{HH}}$ 1,9 Гц относятся к протонам H^{12} и H^{10} соответственно.

Синтезирован с высокими выходами ряд новых производных изатина, содержащих различные атомы галогенов в бензильном заместителе. При исследовании влияний соединений **3, 4, 5, 6, 7** на систему гемостаза (таблица) установлено, что медианы значений снижения показателя максимальной амплитуды для соединений **3, 5, 6, 7** составили 17,8, 14,3, 14,1, 15,4% соответственно относительно контроля ($p < 0,05$), что соответствует значениям ацетилсалициловой кислоты. Однако соединения под лабораторными шифрами **3, 4, 6, 7** эффективнее ацетилсалициловой кислоты удлиняли значение латентного периода на 11,8, 10,5, 4,3 и 26,5% ($p < 0,05$) соответственно, что может свидетельствовать о более широком антитромботическом потенциале данных соединений.

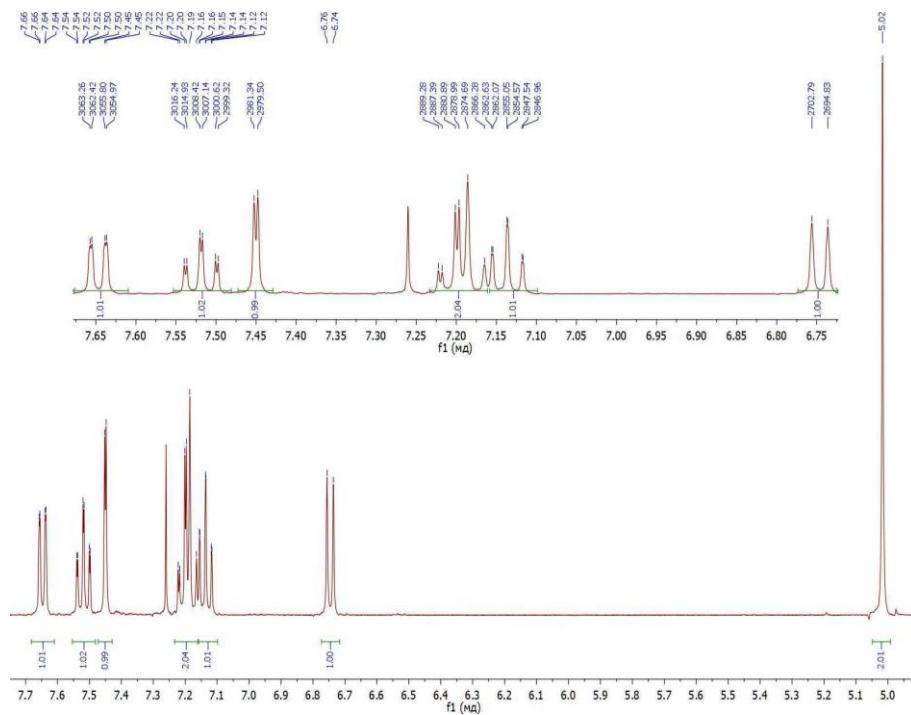


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H 1-(2,4-дихлорбензил)изатина **5** (CDCl_3 , 400 МГц)

Активность соединений 3–7 и препаратов сравнения в отношении системе гемостаза в условиях *in vitro*

Соединения	Латентный период, % к контролю	Максимальная амплитуда, % к контролю	Скорость агрегации, % к контролю	Время достижения МА, % к контролю	Изменение АПТВ, % к контролю
3	+11,8 (9,6–13,5)*#	-17,8 (15,4–18,1)*	-13,5 (12,8–14,7)*	-24,6 (21,3–26,7)*#	+9,4 (8,2–11,7)*
4	+10,5 (9,4–12,3)*#	-11,3 (9,5–13,6)*	+13,8 (12,4–15,6)*#	+20,4 (17,4–22,9)*#	+6,3 (5,6–9,3)*
5	-15,3 (14,7–17,8)*#	-14,3 (13,1–17,5)*	-22,7 (20,4–24,9)*#	-22,4 (21,7–25,9)*#	+8,2 (7,1–10,3)*
6	+4,3 (3,6–5,9)*#	-14,1 (13,7–16,8)*	-7,9 (7,1–10,3)*	+14,2 (12,4–17,9)*	+4,7 (3,6–5,4)
7	+26,5 (24,3–29,7)*#	-15,4 (14,7–16,9)*	-11,9 (8,7–14,9)*	+12,7 (11,2–13,9)*	+5,2 (3,7–6,4)
Ацетилсалациловая кислота	-2,1 (1,1–2,6)	-13,7 (10,8–16,4)*	-10,5 (7,6–12,3)*	+10,5 (8,7–13,4)*	-
Гепарин натрия	-	-	-	-	+20,3 (19,7–21,4)*

Примечание: * $p < 0,05$ в сравнении с контролем; # $p \leq 0,05$ в сравнении с ацетилсалicyловой кислотой; $p < 0,05$ в сравнении с гепарином натрия для всех соединений; $n = 6$.

При анализе антикоагуляционной активности установлено, что данные соединения проявляют различной степени выраженности влияние на коагуляционный компонент гемостаза, которое заключается в удлинении активированного парциального тромбопластинового времени не более чем на 10%. При этом наибольшую антикоагуляционную активность проявили соединения под лабораторными шифрами **3, 4, 5**, удлинение АПТВ для которых составило 9,4, 6,3 и 8,2% ($p < 0,05$) соответственно относительно контроля.

Следует отметить, что наиболее активное соединение в отношении системы гемостаза содержит 2-Хлорбензил (**3**), введение дополнительного атома хлора в положение 4 (**5**) или фтора в положение 4 и 6 (**4, 6, 7**) приводит к незначительному снижению антиагрегационной и антикоагуляционной активности ($p > 0,05$).

Таким образом, установлено, что синтезированные производные изатина, содержащие различные атомы галогенов в бензильном заместителе, проявляют антиагрегационную активность на уровне ацетилсалициловой кислоты.

Выводы

В заключение следует отметить, что синтезированный ряд новых производных изатина, содержащих различные атомы галогенов в бензильном заместителе, продемонстрировал влияние на агрегационный компонент гемостаза, проявляя активность, сопоставимую с активностью ацетилсалициловой кислоты, а также влияние на коагуляционный компонент гемостаза путем удлинения активированного парциального тромбопластинового времени. Данные показатели свидетельствуют о возможном потенциале данных соединений в качестве основы для разработки эффективных антиагрегантов и антикоагулянтов.

Список источников

1. Shu V.A., Eni D.B., Ntie-Kang F. A Survey of isatin hybrids and their biological properties // Comprehensive Review. 2025. Vol. 29. P. 1737–1760. <https://doi: 10.1007/s11030-024-10883-z>
2. Zhang Y.-Zh., Du H.-Zh., Liu H.-L. Isatin dimers and their biological activities // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2020. Vol. 353. e1900299. doi: 10.1002/ardp.201900299
3. Brandao P., Marques C.S., Carreiro E.P., Pineiro M., Burke A.J. Engaging Isatins in Multi-component Reactions (MCRs) - Easy Access to Structural Diversity // Chem. Rec. 2021. Vol. 21. P. 924–1037. doi: 10.1002/tcr.202000167
4. Bogdanov A.V., Mironov V.F. Advances in the synthesis of isatins: a survey of the last decade // Synthesis. 2018. Vol. 50. P. 1601–1609. doi: 10.1055/s-0036-1591946
5. Design of Hybrid Molecules for Drug Development / ed by M. Decker. Elsevier, 2017. 352 p.
6. Limpachayaporn P., Schafers M., Haufe G. Isatin Sulfonamides: Potent caspases-3 and -7 inhibitors, and promising PET and SPECT radiotracers for apoptosis imaging // Future Med. Chem. 2015. Vol. 7. P. 1173–1196. doi: 10.4155/fmc.15.52
7. Kumar S.Bh., Ravinder M., Kishore G., Rao V.J., Yogeeswari P., Sriram D. Synthesis, antitubercular and anticancer activity of new Baylis–Hillman adduct-derived N-cinnamyl-substituted isatin derivatives // Med. Chem. Res. 2014. Vol. 23. P. 1934–1940. doi: 10.1007/s00044-013-0787-x

8. Al-Wabli R.I., Zakaria A.S., Attia M.I. Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial potential of certain new isatin-indole molecular hybrids // *Molecules*. 2017. Vol. 22. P. 1958–1973. doi: 10.3390/molecules22111958
9. Pandey V.K., Dwivedi A., Pandey O.P., Sengupta S.K. Organophosphorus derivatives containing isatin-3-hydrazone as chemotherapeuticants against fungal pathogens of sugarcane // *J. Agric. Food Chem.* 2008. Vol. 56 (22). P. 10779–10784. doi: 10.1021/jf801975z
10. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / Науч. центр экспертизы средств медицинского применения Минздравсоцразвития России. М. : Гриф и К, 2012. Ч. 1. 944 с. EDN SDEWMP.
11. Born G. Aggregation of blood platelets by adenosine diphosphate and its reversal // *Nature*. 1962. Vol. 194. P. 927–929. doi: 10.1038/194927b0. PMID: 13871375.
12. Morozova J.E., Gilmullina Z.R., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Syakaev V.V., Babaeva O.B., Ziganshina A.Y., Mukhametzyanov T.A., Samorodov A.V. et al. Calix[4]Resorcinarene Carboxybetaines and Carboxybetaine Esters: Synthesis, Investigation of In Vitro Toxicity, Anti-Platelet Effects, Anticoagulant Activity, and BSA Binding Affinities // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. Art. 15298.
13. Bogdanov A.V., Zaripova I.F., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kulik N.V., Tsivunina I.V., Dobrynnin A.B., Mironov V.F. Isatin derivatives bearing a fluorine atom. Part 1: Synthesis, hemotoxicity and antimicrobial activity evaluation of fluoro-benzylated water-soluble pyridinium isatin-3-acylhydrazone // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019. Vol. 227. Art. 109345. doi: 10.1016/j.jfluchem.2019.109345
14. Tacconi G., Righetti P.P., Desimoni G. Einfache darstellung von N-substituierten isatinen // *J. Prak. Chem.* 1973. Vol. 315 (2). P. 339–344.

References

1. Shu V.A., Eni D.B., Ntie-Kang F. A Survey of isatin hybrids and their biological properties. *Comprehensive Review*. 2025, 29, P. 1737–1760. <https://doi:10.1007/s11030-024-10883-z>.
2. Zhang Y.-Zh., Du H.-Zh., Liu H.-L. Isatin dimers and their biological activities. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2020, 353, e1900299. <https://doi.org/10.1002/ardp.201900299>.
3. Brandao P., Marques C.S., Carreiro E.P., Pineiro M., Burke A.J. Engaging Isatins in Multi-component Reactions (MCRs) - Easy Access to Structural Diversity. *Chem. Rec.* 2021, 21, P. 924–1037. doi: 10.1002/tcr.202000167
4. Bogdanov A.V., Mironov V.F. Advances in the synthesis of isatins: a survey of the last decade. *Synthesis*. 2018, 50, 1601–1609. DOI: 10.1055/s-0036-1591946.
5. *Design of Hybrid Molecules for Drug Development*. Ed by M.Decker. Elsevier, 2017. 352 p.
6. Limpachayaporn P., Schafers M., Haufe G. Isatin Sulfonamides: Potent caspases-3 and -7 inhibitors, and promising PET and SPECT radiotracers for apoptosis imaging. *Future Med. Chem.* 2015, 7, 1173–1196. <https://doi.org/10.4155/fmc.15.52>.
7. Kumar S.Bh., Ravinder M., Kishore G., Rao V.J., Yogeeswari P., Sriram D. Synthesis, antitubercular and anticancer activity of new Baylis–Hillman adduct-derived N-cinnamyl-substituted isatin derivatives. *Med. Chem. Res.* 2014, 23, 1934–1940. <https://doi.org/10.1007/s00044-013-0787-x>.
8. Al-Wabli R.I., Zakaria A.S., Attia M.I. Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial potential of certain new isatin-indole molecular hybrids. *Molecules*. 2017, 22, 1958–1973. <https://doi.org/10.3390/molecules22111958>.
9. Pandey V.K., Dwivedi A., Pandey O.P., Sengupta S.K. Organophosphorus derivatives containing isatin-3-hydrazone as chemotherapeuticants against fungal pathogens of sugarcane // *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56 (22), 10779–10784. doi: 10.1021/jf801975z.
10. *Guidelines for conducting preclinical studies of medicinal products* / Scientific Center for Expertise of Medical Products of the Ministry of Health and Social Development of Russia. Pt. 1. M.: Grif i K, 2012. 944 p. EDN SDEWMP.

11. Born G. Aggregation of blood platelets by adenosine diphosphate and its reversal. *Nature*. 1962, 194, 927–929. DOI: 10.1038/194927b0. PMID: 13871375.
12. Morozova J.E., Gilmullina Z.R., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Syakaev V.V., Babaeva O.B., Ziganshina A.Y., Mukhametzyanov T.A., Samorodov A.V. et al. Calix [4] Resorcinarene Carboxybetaines and Carboxybetaine Esters: Synthesis, Investigation of In Vitro Toxicity, Anti-Platelet Effects, Anticoagulant Activity, and BSA Binding Affinities. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 15298.
13. Bogdanov A.V., Zaripova I.F., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kulik N.V., Tsivunina I.V., Dobrynnin A.B., Mironov V.F. Isatin derivatives bearing a fluorine atom. Part 1: Synthesis, hemotoxicity and antimicrobial activity evaluation of fluoro-benzylated water-soluble pyridinium isatin-3-acylhydrazones. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019, 227, Art. № 109345. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109345>.
14. Tacconi G., Righetti P.P., Desimoni G. Einfache darstellung von N-substituierten isatinen. *J. Prak. Chem.* 1973, 315, 2, 339-344.

Сведения об авторах:

Богданов Андрей Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Казанского (Приволжского) федерального университета (Казань, Россия). E-mail: abogdanov@inbox.ru

Мельникова Алевтина Яковлевна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры социально-экономические науки БИТУ (филиал) Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского (Москва, Россия). E-mail: may22.03@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-5154-8031

Пономарев Евгений Евгеньевич – кандидат технических наук, доцент кафедры пищевых технологий и промышленной инженерии Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского (Москва, Россия). E-mail: eponomarev@mfmgu.ru; ORCID: 0000-0002-2931-7074

Валиуллина Зульфия Альбертовна – ассистент кафедры фармакологии Башкирского государственного медицинского университета Минздрава (Уфа, Россия). E-mail: z_suleimanova@mail.ru; ORCID: 0009-0006-9107-0435

Самородов Александр Владимирович – доктор медицинских наук, профессор кафедры криминалистики Уфимского юридического института МВД России (Уфа, Россия). E-mail: AVSamorodov@gmail.com; ORCID: 0000-0001-9302-499X

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Bogdanov Andrei V. – PhD in Chemistry, Senior Researcher, Kazan (Volga region) Federal University (Kazan, Russian Federation). E-mail: abogdanov@inbox.ru

Melnikova Alevtina Y. – Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor of the Department of Social and Economic Sciences, BITU (branch), Razumovsky Moscow State University of Technology and Management (Moscow, Russian Federation). E-mail: may22.03@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-5154-8031

Ponomarev Evgeny E. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Food Technology and Industrial Engineering, Razumovsky Moscow State University of Technology and Management (Moscow, Russian Federation). E-mail: eponomarev@mfmgu.ru; ORCID: 0000-0002-2931-7074

Valiullina Zulfiya A. – Assistant Professor, Department of Pharmacology, Bashkir State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Ufa, Russian Federation). E-mail: suleimanova@mail.ru; ORCID: 0009-0006-9107-0435

Samorodov Aleksandr V. – Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Criminalistics, Ufa Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia (Ufa, Russian Federation). E-mail: AVSamorodov@gmail.com; ORCID: 0000-0001-9302-499X

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 23.01.2025; принята к публикации 29.09.2025
The article was submitted 23.01.2025; accepted for publication 29.09.2025

Научная статья
УДК 547-386
doi: 10.17223/24135542/38/8

Четвертичные аммониевые гидразоны на основе 1-(пиридин-3-илметил)индолин-2,3-диона: синтез, особенности реакционной способности, антиагрегационная и антикоагуляционная активность

**Андрей Владимирович Богданов¹, Алевтина Яковлевна Мельникова²,
Елена Валентиновна Кузнецова³, Ксения Александровна Салимова⁴,
Анастасия Александровна Иванова⁵,
Александр Владимирович Самородов⁶**

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук РАН, Казань, Россия

^{2, 3} Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, Москва, Россия

⁴ Башкирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия

⁵ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

⁶ Уфимский юридический институт МВД России, Уфа, Россия

¹ abogdanov@inbox.ru

² may22.03@yandex.ru

³ eroponmarev@mifmgu.ru

⁴ nazmievaksenia@gmail.com

⁵ pufik8925@gmail.com

⁶ AVSamorodov@gmail.com

Аннотация. Легкость модификации платформы ацилгидразонов позволяет получать материалы с высокой стабильностью в нейтральных и щелочных условиях, что делает их перспективными кандидатами в поиске эффективных агентов широкого спектра физиологического действия. Ацилгидразоны, по данным современных источников, обладают окислительно-восстановительными, противотуберкулезными, антимикробными, противовирусными и другими свойствами. Алкилированием изатина 2-хлор-5-(хлорметил)пиридином с высокими выходами получен ряд новых 1-(пиридин-3-илметил)индолин-2,3-диона. Реакцией конденсации с четвертичными аммониевыми гидразидами на основе триметил- и (диэтил)метиламинов, протекающей в условиях кипячения в этаноле в течение 90 мин, получены соответствующие водорастворимые изатин-3-ацилгидразоны (галогениды 2-(2-(1-((6-хлорпиридин-3-ил)метил)-2-оксиндолин-3-илиден)гидразинил)-N,N,N-триалкил-2-оксоэтил-1-аммония), содержащие при эндоциклическом атоме азота оксиндола пиридиновый заместитель. Строение всех новых производных изатина было однозначно доказано методами спектроскопии ИК и ЯМР ¹Н и ¹³С, состав – масс-спектрометрией ESI и MALDI и элементным анализом. По результатам исследования влияния на систему гемостаза в условиях *in vitro* установлено, что наибольшую антиагрегационную активность проявили производные 5-фторизатина За и аммониевые соли на основе производного

6-бромизатина **5c** и **5d**, снижая максимальную амплитуду агрегации тромбоцитов в среднем на 17,3, 14,4 и 18,1 (р < 0,05) соответственно относительно контроля, что сопоставимо с показателями ацетилсалициловой кислоты. Следует отметить, что в отличие от ацетилсалициловой кислоты соединения-лидеры эффективнее удлиняли lag-период в диапазоне значений 4,6–10,3% (р < 0,05). Анализ зависимости структуры от активности демонстрирует, что соединения, содержащие в положении 6 атом брома, проявляют более высокую антиагрегационную активность в сравнении с 5-фтор-производными. Полученные экспериментальные данные демонстрируют целесообразность дальнейшей разработки лекарственных средств на основе данного класса производных изатина.

Ключевые слова: изатин, пиридин, соли аммония, гидразоны, антиагрегационная активность, антикоагуляционная активность

Благодарности: Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

Для цитирования: Богданов А.В., Мельникова А.Я., Кузнецова Е.В., Салимова К.А., Иванова А.А., Самородов А.В. Четвертичные аммониевые гидразоны на основе 1-(пиридин-3-илметил)индолин-2,3-диона: синтез, особенности реакционной способности, антиагрегационная и антикоагуляционная активность // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 97–108. doi: 10.17223/24135542/38/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/8

Quaternary ammonium hydrazones based on 1-(pyridin-3-ylmethyl)indoline-2,3-dione: synthesis, reactivity features, antiaggregation and anticoagulation activity

Andrei V. Bogdanov¹, Alevtina Ya. Melnikova², Elena V. Kuznetsova³, Ksenia A. Salimova⁴, Anastasiya A. Ivanova⁵, Aleksandr V. Samorodov⁶

¹ *A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center, Kazan, Russian Federation*

^{2, 3} *Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management, Moscow, Russian Federation*

⁴ *Bashkir State Medical University, Ufa, Russian Federation*

⁵ *Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation*

⁶ *Ufa Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia (Ufa, Russian Federation)*

¹ *abogdanov@inbox.ru*

² *may22.03@yandex.ru*

³ *eponomarev@mftgutu.ru*

⁴ *nazmievaksenia@gmail.com*

⁵ *pufik8925@gmail.com*

⁶ *AVSamorodov@gmail.com*

Abstract. The ease of modification of the acylhydrazone platform allows obtaining materials with high stability under neutral and alkaline conditions, which makes them promising candidates in the search for effective agents with a wide range of sequential action. According to modern sources, acylhydrazones have oxidation-reduction, anti-tuberculosis, antimicrobial, antiviral and other effects. Alkylation of isatin with

2-chloro-5-(chloromethyl)pyridine with irreversible yields yielded a number of new 1-(pyridin-3-yl)methylindolin-2,3-diones. The condensation reaction with quaternary ammonium hydrazides based on trimethyl- and (diethyl)methylamines, occurring under conditions of boiling in ethanol for 90 minutes, yielded water-soluble isatin-3-acylhydrazones (halides) 2-(2-(1-((6-chloropyridin-3-yl)methyl)-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazinyl)-N,N,N-trialkyl-2-oxoethyl-1-ammonium containing a pyridine substituent at the endocyclic nitrogen atom of the oxindole. The structure of all new isatin derivatives was unambiguously proven by IR and 1H and 13C NMR spectroscopy, the composition – by ESI and MALDI mass spectrometry and elemental analysis. According to the results of general systemic studies of the hemostasis system in vitro, it was established that the greatest antiaggregatory activity is produced by 5-fluorisatin derivatives 3a and ammonium salts based on the 6-bromisatin derivative 5c and 5d, reducing the level of platelet aggregation by an average of 17.3%, 14.4% and 18.1% ($p<0.05$) relative to the control, which occurs with the indices of acetylsalicylic acid. It should be noted that, unlike acetylsalicylic acid, the leading compounds extended the lag period in sequential measurement by 4.6%-10.3% ($p<0.05$). Depending on the structure of activity, compounds containing bromine atoms in position 6 exhibit higher antiaggregatory activity in the direction with 5-fluoro derivatives. The obtained experimental data demonstrate the superiority of further development of drugs based on this class of isatin derivatives.

Keywords: isatin, pyridine, ammonium salts, hydrazones, antiaggregation activity, anticoagulant activity

Acknowledgments: The authors thank the Collective Spectroanalytical Center for the Study of the Structure, Composition and Properties of Substances and Materials of the Federal Research Center of the Kazan Scientific Center of the RAS for technical support of the research.

For citation: Bogdanov, A.V., Melnikova, A.Ya., Kuznetsova, E.V., Salimova, K.A., Ivanova, A.A., Samorodov, A.V. Quaternary ammonium hydrazones based on 1-(pyridin-3-ylmethyl)indoline-2,3-dione: synthesis, reactivity features, antiaggregation and anticoagulation activity. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 97–108. doi: 10.17223/24135542/38/8

Введение

Среди множества описанных к настоящему времени производных изатина [1–4] особое место занимает класс его гетероциклических производных.

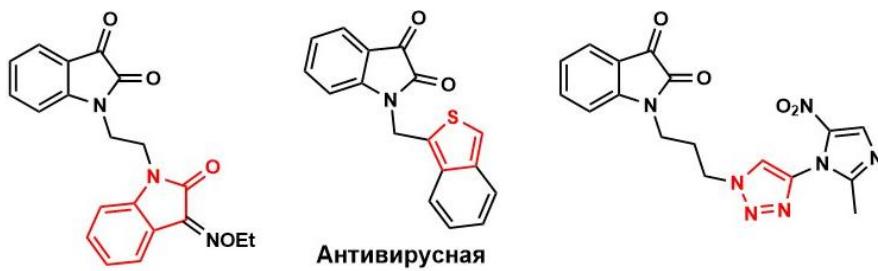


Рис. 1. Представители биологически активных гетероциклических производных изатина

Эти соединения, содержащие фрагменты, например, кумарина, хинолина, изохинолина, индола, тиофена, проявляют антимикробную, противораковую, антитуберкулезную и другие виды биологической активности (рис. 1) [5–9]. При этом наибольший интерес исследователей в области медицинской химии привлекают триазольные производные изатина [10–12].

Материалы и методы

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборах Bruker Avance-400, Bruker Avance-600 в CDCl_3 . Масс-спектры ESI и MALDI регистрировали на масс-спектрометрах AmazonX и UltraFlex III TOF/TOF соответственно. ИК-спектры получены на приборе Bruker Vector-22 суспензий веществ в пластинах KBr. Температуры плавления измеряли на приборе SMP10 Stuart. Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroVector 2000 CHNS-O. Исследования влияния на систему гемостаза проводились в строгом соответствии с «Руководством по проведению доклинических исследований лекарственных средств» [13]. Эксперименты проводились в условиях *in vitro* с использованием крови здоровых доноров-мужчин в возрасте 18–24 лет (всего 32 донора). Исследование одобрено этическим комитетом ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России (протокол № 1 от 30 января 2024 г.). Перед забором крови от всех участников было получено информированное согласие.

Кровь забирали из локтевой вены с помощью системы вакуумного сбора крови BD Vacutainer® (Becton, Dickinson and Company, США). В качестве стабилизатора венозной крови использовали 3,8%-ный раствор цитрата натрия в соотношении 9:1. Центрифугирование цитратной крови проводили на центрифуге ОПН-3.02 (ОАО ТНК «Дастан», Киргизия). Изучение влияния на агрегацию тромбоцитов проводили по методу Born [14] с использованием агрегометра АТ-02 (НПЦ Медтехника, Москва, Россия). Оценку антиагрегационной активности исследуемых соединений и препаратов сравнения начинали с конечной концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве индукторов агрегации использовали аденоzinдинифосфат (АДФ; 20 мкг/мл) и коллаген (5 мг/мл) (ООО «Технология-Стандарт», Барнаул, Россия).

Изучение антикоагулянтной активности проводили по общепринятым тестам коагуляции с использованием оптического двухканального автоматического анализатора свертывания крови Solar CGL 2110 (ЗАО «Солар», Минск, Беларусь). Изучались следующие параметры: активированное частичное тромболастиновое время (АЧТВ), протромбиновое время (ПВ) и концентрация фибриногена по методу Клаусса (ООО «Технология-Стандарт», Барнаул, Россия) [15]. Определение антикоагуляционной активности исследуемых соединений и препарата сравнения проводилось в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл. В качестве препаратов сравнения использованы 2-ацетилоксибензойная кислота («Ацетилсалициловая кислота», Фармацевтическая фабрика Шандонг Ксинхуа Фармасьютикал Ко., ЛТД, Китай, серия 002474, годен до 04.2027) и «Гепарин натрия» (ОАО «Синтез», Россия, серия 02448, годен до 01.2026).

Результаты исследования антикоагулянтной и антиагрегационной активности обрабатывались с использованием статистического пакета Statistica 10.0 (StatSoft Inc., США). Для проверки нормальности распределения фактических данных использовался критерий Шапиро–Уилка. Форма распределения полученных данных отличалась от нормальной, поэтому для дальнейшего анализа использовались непараметрические методы. Данные были представлены в виде медиан и 25 и 75 процентилей. Анализ дисперсии проводился с использованием теста Краскела–Уоллиса. Значение $p < 0,05$ считалось статистически значимым.

Экспериментальная часть

Общая методика синтеза производных 1-бензилизатина (3a, b). К раствору производного изатина (10 ммоль) в 20 мл ДМФА при перемешивании на магнитной мешалке при 10°C добавили 0,42 г (10 ммоль, 60%-ная суспензия в минеральном масле) гидрида натрия. Через 30 мин в реакционную массу при 10°C добавили 10 ммоль соответствующего бензилгалогенида. Полученный раствор перемешивали при 25°C в течение 3 ч, выливали в смесь 20 г льда с 50 мл воды. После самопроизвольного нагревания раствора до 25°C выпавший осадок отфильтровали, промывали последовательно диэтиловым и петролейным эфиром и высушивали в вакууме водоструйного насоса (18 мм рт. ст.).

1-((6-Хлорпиридин-3-ил)метил)-5-фториндолин-2,3-дион (3a). Красно-коричневый порошок, выход 73%, т. пл. 150–152°C. Найдено, %: C, 57,70; H, 2,67; Cl, 12,08; N, 9,59. $C_{14}H_8ClFN_2O_2$. Вычислено, %: C, 57,85; H, 2,77; Cl, 12,20; N, 9,64. ИК-спектр (KBr), см^{-1} : 2 925 (C–H), 2 854 (C–H), 1 741 (C=O), 1 623 (C=C), 1 484 (C–H), 1 339 (C–N), 1 269 (C–N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ м.д., J Гц): 8,42 уш. с (1H, ArH), 7,74–7,70 м (1H, ArH), 7,28–7,24 м (3H, ArH), 6,92–6,90 м (1H, ArH), 4,90 с (2H, CH_2). Масс-спектр ESI: 291 [M + H] $^+$.

1-((6-Хлорпиридин-3-ил)метил)-6-броминдолин-2,3-дион (3b). Оранжевый порошок, выход 85%, т. пл. 206–207°C. Найдено, %: C, 47,70; H, 2,11; Br, 22,62; Cl, 10,00; N, 7,87. $C_{14}H_8BrClN_2O_2$. Вычислено, %: C, 47,83; H, 2,29; Br, 22,73; Cl, 10,08; N, 7,97. ИК-спектр (KBr), см^{-1} : 2 923 (C–H), 2 853 (C–H), 1 735 (C=O), 1 602 (C=C), 1 432 (C–H), 1 366 (C–N), 1 258 (C–N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ м.д., J Гц): 8,48 д (1H, $^4J_{\text{HH}}$ 2,3 Гц), 7,81 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,3 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 2,5 Гц), 7,42 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,9 Гц), 7,32 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,3 Гц), 7,28 д (1H, $^4J_{\text{HH}}$ 1,0 Гц), 7,24 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,9 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 1,5 Гц), 4,93 с (2H, CH_2). Масс-спектр ESI: 350 [M + H] $^+$.

Общая методика синтеза аммониевых солей (5a–d). К раствору производного изатина 3a, b (1 ммоль) в 10 мл абсолютного этанола добавляли одной порцией соответствующий гидразид 4 (1 ммоль) и 3 капли трифторуксусной кислоты. Реакционную массу нагревали при кипении растворителя в течение 1,5 ч. После самопроизвольного охлаждения раствора до комнатной температуры выпавший осадок отфильтровывали, промывали абсолютным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме (12 мм рт.ст.).

Хлорид 2-(2-((6-хлорпиридин-3-ил)метил)-5-фтор-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинил)-N,N,N-триметил-2-оксоэтил-1-аммония (5a). Желтый порошок, выход 83%, т. пл. 222°C (разл.). Найдено, %: C, 51,70; H, 4,40; Cl, 15,92; N, 15,79. $C_{19}H_{20}Cl_2FN_5O_2$. Вычислено, %: C, 51,83; H, 4,58; Cl, 16,10; N, 15,91. ИК-спектр (KBr), см^{-1} : 3 277 (N—H), 2 945 (C—H), 1 721 (C=O), 1 684 (C=O), 1 609 (C=C), 1 330 (C—N), 1 270 (C—N), 1 234 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ м.д., J Гц): 12,53 уш. с (1H, NH), 8,50 д (1H, $^4J_{\text{HH}}$ 1,7 Гц, ArH), 7,86 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,3 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 2,2 Гц, ArH), 7,58–7,54 м (1H, ArH), 7,51 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,3 Гц, ArH), 7,31 д. д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,8 Гц, $^3J_{\text{FH}}$ 9,2 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 2,5 Гц, ArH), 7,86 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,7 Гц, $^4J_{\text{FH}}$ 3,0 Гц, ArH), 5,05 с (2H, NCH₂), 4,97 уш. с (2H, C(O)CH₂), 3,33 с (9H, N⁺CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ м.д., J Гц): 166,2, 160,6, 158,8 ($^1J_{\text{FC}}$ 239,9 Гц), 149,6, 149,2 (CH), 139,1 ($^3J_{\text{FC}}$ 6,1 Гц, CH), 130,8, 124,3 (CH), 120,4, 118,3 ($^2J_{\text{FC}}$ 25,7 Гц, CH), 113,8, 111,7 ($^3J_{\text{FC}}$ 5,2 Гц, CH), 108,4 ($^2J_{\text{FC}}$ 26,2 Гц, CH), 61,8 (CH₂), 53,6 (CH₃), 40,3 (CH₂). Масс-спектр MALDI: 405 [M + H - Cl]⁺.

Хлорид 2-(2-((6-хлорпиридин-3-ил)метил)-5-фтор-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинил)-N,N-диэтил-N-триметил-2-оксоэтил-1-аммония (5b). Желтый порошок, выход 79%, т. пл. 218–220°C. Найдено, %: C, 49,03; H, 4,59; Cl, 6,80; N, 13,57. $C_{21}H_{24}BrClFN_5O_2$. Вычислено, %: C, 49,19; H, 4,72; Cl, 6,91; N, 13,66. ИК-спектр (KBr), см^{-1} : 3 477 (N—H), 3 018 (N—H), 2 977 (C—H), 1 717 (C=O), 1 687 (C=O), 1 612 (C=C), 1 329 (C—N), 1 281 (C—N), 1 262 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ м.д., J Гц): 12,55 уш. с (1H, NH), 8,51 д (1H, $^4J_{\text{HH}}$ 2,2 Гц, ArH), 7,86 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,3 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 2,5 Гц, ArH), 7,68–7,66 м (1H, ArH), 7,51 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,2 Гц, ArH), 7,31 д. д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,9 Гц, $^3J_{\text{FH}}$ 9,3 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 2,7 Гц, ArH), 7,21 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,7 Гц, $^4J_{\text{FH}}$ 2,0 Гц, ArH), 5,05 с (2H, NCH₂), 4,86 уш. с (2H, C(O)CH₂), 3,68–3,61 м (4H, N⁺CH₂), 3,23 с (3H, N⁺CH₃), 1,31 т (6H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,2 Гц, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ м.д., J Гц): 166,2, 160,5, 158,8 ($^1J_{\text{FC}}$ 239,5 Гц), 149,6, 149,2 (CH), 139,1, 139,05 ($^3J_{\text{FC}}$ 9,2 Гц, CH), 134,7, 130,8, 124,3 (CH), 120,5, 118,3 ($^2J_{\text{FC}}$ 24,5 Гц, CH), 111,7 ($^3J_{\text{FC}}$ 8,3 Гц, CH), 108,6 ($^2J_{\text{FC}}$ 24,8 Гц, CH), 57,6 (CH₂), 56,1 (CH₃), 48,5 (CH₃), 40,3 (CH₂), 7,8 (CH₃). Масс-спектр ESI: 432 [M + H - Br]⁺.

Хлорид 2-(2-((6-хлорпиридин-3-ил)метил)-6-бром-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинил)-N,N,N-триметил-2-оксоэтил-1-аммония (5c). Желтый порошок, выход 93%, т. пл. 249°C (разл.). Найдено, %: C, 45,39; H, 3,89; Cl, 14,01; N, 13,88. $C_{19}H_{20}BrCl_2N_5O_2$. Вычислено, %: C, 45,53; H, 4,02; Cl, 14,15; N, 13,97. ИК-спектр (KBr), см^{-1} : 3 209 (N—H), 3 001 (C—H), 1 728 (C=O), 1 694 (C=O), 1 610 (C=C), 1 325 (C—N), 1 268 (C—N), 1 233 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ м.д., J Гц): 8,35 уш. с (1H, ArH), 7,76 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,3 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 2,5 Гц, ArH), 7,58 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,0 Гц, ArH), 7,45 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,2 Гц, ArH), 7,32 д. д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,9 Гц, $^3J_{\text{HH}}$ 7,90 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 1,1 Гц, ArH), 7,25–7,26 м (1H, ArH), 6,85 уш. с (2H, C(O)CH₂), 4,25 с (2H, NCH₂), 3,25 уш. с (9H, N⁺CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C не регистрировали ввиду плохой растворимости. Масс-спектр MALDI: 466 [M + H - Cl]⁺.

Хлорид 2-(2-((6-хлорпиридин-3-ил)метил)-6-бром-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинил)-N,N-диэтил-N-триметил-2-оксоэтил-1-аммония (5d).

Желтый порошок, выход 90%, т. пл. 237°C (разл.). Найдено, %: C, 43,81; H, 4,09; Cl, 6,01; N, 12,17. $C_{21}H_{24}Br_2ClN_5O_2$. Вычислено, %: C, 43,96; H, 4,22; Cl, 6,18; N, 12,21. ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 3 436 (N–H), 3 203 (N–H), 3 010 (C–H), 1 715 (C=O), 1 694 (C=O), 1 610 (C=C), 1 321 (C–N), 1 262 (C–N), 1 157 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 , δ м.д., J Гц): 12,52 уш. с (1H, NH), 8,50 д (1H, $^4J_{\text{HH}}$ 1,4 Гц, ArH), 7,86 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,3 Гц, $^4J_{\text{HH}}$ 1,7 Гц, ArH), 7,65–7,60 м (1H, ArH), 7,56–7,54 м (1H, ArH), 7,52 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8,3 Гц, ArH), 7,40 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,8 Гц, ArH), 5,05 с (2H, NCH₂), 4,83 уш. с (2H, C(O)CH₂), 3,63–3,61 м (4H, N⁺CH₂), 3,20 с (3H, N⁺CH₃), 1,29 т (6H, $^3J_{\text{HH}}$ 7,2 Гц, CH₃). Спектр ЯМР ^{13}C не регистрировали ввиду плохой растворимости. Масс-спектр ESI: 494 [M + H – Br]⁺.

Обсуждение результатов

В данной работе реакцией алкилирования натриевой соли 5-фтор- и 6-бромизатинов **2a**, **b** были получены новые производные изатина, содержащие фрагмент пиридина в положении 1 гетероцикла (рис. 2).

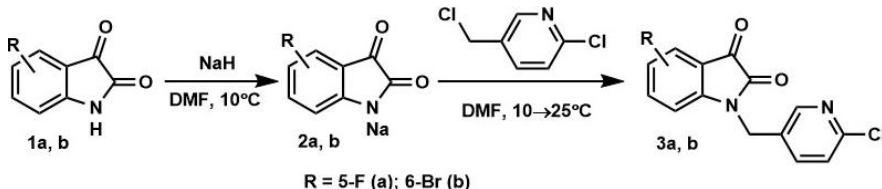


Рис. 2. Схема синтеза 1-(пиридин-3-илметил)изатинов **3a**, **b**

Строение новых производных изатина **3a**, **b** было однозначно доказано комплексом физико-химических методов анализа. Так, в ИК-спектрах данных соединений отсутствуют полосы поглощения в области 3 100–3 400 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связей N–H, что доказывает факт введения заместителя к атому азота изатинов **1a**, **b**.

Разрабатывая подходы к получению водорастворимых форм производных изатина, обладающих антимикробной активностью [16–18], нами были впервые получены ацилгидразоны **5a–d**, содержащие trimетил- или (диэтил)метиламмониевый центр (рис. 3).

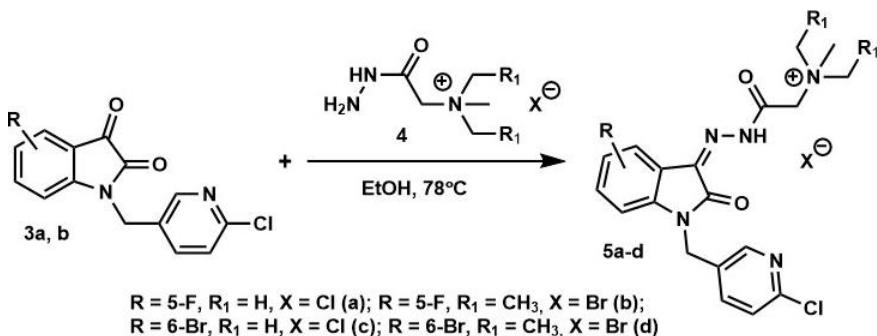


Рис. 3. Схема синтеза ацилгидразонов **5a–d**

Факт протекания реакции конденсации однозначно доказан спектральными методами анализа. Так, в спектре ЯМР ^1H соединения **5c** присутствует три типа сигналов протонов. В области сильных и средних полей резонируют метильные и метиленовые протоны гидразонного фрагмента и протоны группы CH_2 при эндоциклическом атоме азота. В области 7,25–8,35 м.д. проявляются ароматические протоны оксингидразонного и пиридинового циклов, при этом сигнал NH -протона не проявляется вследствие дейтерообмена с растворителем. Кроме того, масс-спектры солей **5a–d**, зарегистрированные в положительной mode, содержат пики, соответствующие массам их катионной части. Первоначальное исследование antimикробной активности против некоторых штаммов грамотрицательных и грамположительных бактерий показало, к сожалению, практическое отсутствие таковой.

С целью увеличения растворимости в воде производных изатина нами были проведены реакции алкилирования по пиридиновому атому азота. Однако на примере взаимодействия соединения **3a** с иодметаном и бензилхлоридом было показано отсутствие протекания желаемой реакции даже при длительном кипячении реагентов. В обоих случаях был выделен исходный изатин **3a**. По всей вероятности, данная реакция не протекает ввиду наличия электроноакцепторного атома хлора, что сказывается на значительном снижении нуклеофильности пиридинового атома азота (рис. 4).

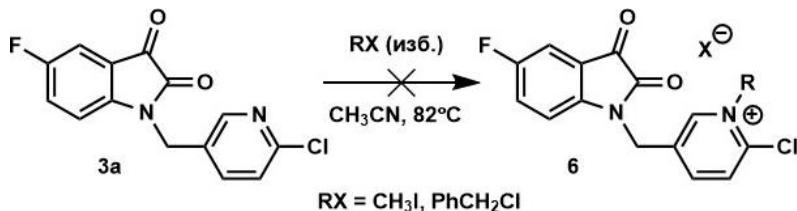


Рис. 4. Схема алкилирования производного изатина **3a**

По результатам исследования влияния на систему гемостаза (таблица) в условиях *in vitro* установлено, что наибольшую антиагрегационную активность проявили соединения **3a**, **5c** и **5d**, снижая максимальную амплитуду агрегации тромбоцитов в среднем на 17,3, 14,4 и 18,1 ($p < 0,05$) соответственно относительно контроля, что сопоставимо с показателями ацетилсализиловой кислоты. Следует отметить, что в отличие от ацетилсализиловой кислоты данные соединения эффективнее удлиняли lag-период в диапазоне значений 4,6–10,3% ($p < 0,05$). При оценке антикоагуляционной активности установлено, что данные соединения проявляют различной степени выраженности влияние на коагуляционный компонент гемостаза, которое заключается в удлинении активированного парциального тромбопластинового времени не более чем на 10%. При этом влияние на показатели протромбинового времени и концентрации фибриногена не регистрировалось. Анализ зависимости структуры от активности демонстрирует, что соединения, содержащие в положении 6 атом брома, проявляют более высокую антиагрегационную активность в сравнении 5-фтор производными.

Влияние производных изатина 3a, b и 5a–d на показатели агрегации тромбоцитов и коагуляционное звено гемостаза, Me (0,25–0,75).

Соединения	Изменение lag-периода, с	Максимальная амплитуда, % к контролю	Скорость агрегации, % к контролю	Время достижения MA, % к контролю	Изменение АПТВ, % к контролю
3a	+10,3 (7,1–12,6)*#	–17,3 (17,1–20,3)*	+15,3 (10,1–19,4)*	–15,4 (10,7–16,2)*#	+3,7 (2,1–5,4)
3b	–10,3 (8,9–11,5)*#	–4,7 (3,2–6,4)*#	+2,7 (2,1–3,7)*#	–9,2 (8,7–12,4)*, #	+4,8 (3,6–5,9)*
5a	+3,7 (3,1–4,5)	–4,3 (3,2–5,7)*#	+4,2 (3,1–5,8)*#	+14,6 (13,2–17,5)*	+7,4 (6,2–8,7)*
5b	+4,3 (2,3–5,5)	–3,8 (2,3–6,1)*#	–1,2 (0,4–2,7)*#	+7,1 (6,1–10,3)*#	+5,2 (4,6–8,1)*
5c	+4,6 (3,1–6,2)	–14,4 (11,3–16,7)*	–10,4 (8,3–12,1)*	+18,6 (14,9–21,3)*#	+3,8 (3,2–5,6)
5d	+7,4 (5,3–8,2)*#	–18,1 (15,3–19,7)*	–8,9 (6,1–11,7)*	+15,9 (12,4–17,5)*	+6,3 (5,8–9,3)*
Ацетилсалициловая кислота	–2,1 (1,1–2,6)	–13,7 (10,8–16,4)*	–10,5 (7,6–12,3)*	+10,5 (8,7–13,4)*	–
Гепарин натрия	–	–	–	–	+20,3 (19,7–21,4)*

Примечание: * $p < 0,05$ в сравнении с контролем; # $p < 0,05$ в сравнении с ацетилсалициловой кислотой; $p < 0,05$ в сравнении с гепарином натрия для всех соединений; $n = 6$.

Выходы

Получен ряд новых производных изатина, содержащих пиридин-3-илметильный заместитель в положении 1 гетероцикла. На их основе синтезированы триалкиламмониевые гидразоны. Показано, что полученные изатины не подвергаются алкилированию по пиридиновому атому азота. Результаты оценки влияния на систему гемостаза в условиях *in vitro* свидетельствуют о возможном потенциале данных соединений в качестве основы для разработки эффективных средств профилактики и лечения тромбоза.

Список источников

1. Shu V.A., Eni D.B., Ntie-Kang F. A Survey of isatin hybrids and their biological properties // Comprehensive Review. 2025. Vol. 29. P. 1737–1760. <https://doi: 10.1007/s11030-024-10883-z>
2. Zhang Y.-Zh., Du H.-Zh., Liu H.-L. Isatin dimers and their biological activities // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2020. Vol. 353. e1900299. doi: 10.1002/ardp.201900299
3. Brandao P., Marques C.S., Carreiro E.P., Pineiro M., Burke A.J. Engaging Isatins in Multi-component Reactions (MCRs) - Easy Access to Structural Diversity // Chem. Rec. 2021. Vol. 21. P. 924–1037. doi: 10.1002/tcr.202000167
4. Bogdanov A.V., Mironov V.F. Advances in the synthesis of isatins: a survey of the last decade // Synthesis. 2018. Vol. 50. P. 1601–1609. doi: 10.1055/s-0036-1591946
5. Jagtap D., Dhakane V., Gavande G., Mali A., Varpe B., Pise M., Jadhav Sh., Kulkarni A. Quinoline containing isatin and their biological activities // Curr. Trends Pharmacy Pharm. Chem. 2020. Vol. 2. P. 33–40. URL: <http://e-currentscience.com/journal/e/CTPPC>

6. Hassan F., Azad I., Asif M., Shukla D., Husain A., Khan A.R., Saquib M., Nasibullah M. Isatin conjugates as antibacterial agents: a brief review // *Med. Chem.* 2023. Vol. 19. P. 413–430. doi: 10.2174/1573406418666220930145336
7. Xu Zh., Zhang Sh., Gao Ch., Fan J., Zhao F., Lv Z.-Sh., Feng L.-Sh. Isatin hybrids and their anti-tuberculosis activity // *Chinese Chem. Lett.* 2017. Vol. 28. P. 159–167. doi: 10.1016/j.cclet.2016.07.032
8. Ding Zh., Zhou M., Zeng Ch. Recent advances in isatin hybrids as potential anticancer agents // *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2020. Vol. 353. e1900367. doi: 10.1002/ardp.201900367
9. Kumar R., Takkar P. Repositioning of Isatin hybrids as novel anti-tubercular agents overcoming pre-existing antibiotics resistance // *Med. Chem. Res.* 2021. Vol. 30. P. 847–876. doi: 10.1007/s00044-021-02699-5
10. Kumar A., Rohila Y., Kumar V., Lal K. A Mini review on pharmacological significance of isatin-1,2,3-triazole hybrids // *Curr. Top. Med. Chem.* 2023. Vol. 23. P. 833–847. doi: 10.2174/1568026623666230202160925
11. Rohila Y., Sebastian Sh., Ansari A., Kumar D., Mishra D.K., Gupta M.K. A comprehensive review of the diverse spectrum activity of 1,2,3-triazole-linked isatin hybrids // *Chem. Biodiversity.* 2024. Vol. 21. e202301612. doi: 10.1002/cbdv.202301612
12. Arafa F.M., Hezema N.N., Aljuhani A., Aouad M.R., Hagar M., Zakaria A., Rezki N., Shaaban M.M., Abdel Salam S.A. Isatin-1,2,3-triazole derivatives: Synthesis, molecular docking and evaluation against acute experimental toxoplasmosis // *Acta Tropica.* 2024. Vol. 260. Art. 107471. doi: 10.1016/j.actatropica.2024.107471
13. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / Науч. центр экспертизы средств медицинского применения Минздравсоцразвития России. М. : Гриф и К, 2012. Ч. 1. 944 с. EDN SDEWMP.
14. Born G. Aggregation of blood platelets by adenosine diphosphate and its reversal // *Nature.* 1962. Vol. 194. P. 927–929. doi: 10.1038/194927b0. PMID: 13871375.
15. Morozova J.E., Gilmullina Z.R., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Syakaev V.V., Babaeva O.B., Ziganshina A.Y., Mukhametzyanov T.A., Samorodov A.V. et al. Calix[4]Resorcinarene Carboxybetaines and Carboxybetaine Esters: Synthesis, Investigation of In Vitro Toxicity, Anti-Platelet Effects, Anticoagulant Activity, and BSA Binding Affinities // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. Art. 15298.
16. Bogdanov A.V., Samorodov A.V., Valiullina Z.A., Akylbekov N.I., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Amerkhanova S.K., Saitova A.M., Pashirova T.N., Tsivileva O.M., Mironov V.F. Biologically active ammonium isatin-3-acylhydrazones bearing long-chain alkyl substituent of various structures // *Russ. J. Gen. Chem.* 2024. Vol. 94. P. 539–552. doi: 10.3390/ijms252011130
17. Bogdanov A.V., Zaripova I.F., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kulik N.V., Tsivunina I.V., Dobrynnin A.B., Mironov V.F. Isatin derivatives bearing a fluorine atom. Part 1: Synthesis, hemotoxicity and antimicrobial activity evaluation of fluoro-benzylated water-soluble pyridinium isatin-3-acylhydrazones // *Journal of Fluorine Chemistry.* 2019. Vol. 227. Art. 109345. doi: 10.1016/j.jfluchem.2019.109345
18. Bogdanov A.V., Zaripova I.F., Voloshina A.D., Strobykina A.S., Kulik N.V., Bukharov S.V., Voronina Ju.K., Khamatgalimov A.R., Mironov V.F. Synthesis and antimicrobial activity evaluation of some novel water-soluble isatin-3-acylhydrazones // *Monatsh. Chem.* 2018. Vol. 49. P. 111–117. doi: 10.1007/s00706-017-2049-y

References

1. Shu V.A., Eni D.B., Ntie-Kang F. A Survey of isatin hybrids and their biological properties. *Comprehensive Review.* 2025, 29, P. 1737–1760. <https://doi: 10.1007/s11030-024-10883-z>.
2. Zhang Y.-Zh., Du H.-Zh., Liu H.-L. Isatin dimers and their biological activities. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2020, 353, e1900299. <https://doi.org/10.1002/ardp.201900299>.

3. Brandao P., Marques C.S., Carreiro E.P., Pineiro M., Burke A.J. Engaging Isatins in Multi-component Reactions (MCRs) - Easy Access to Structural Diversity. *Chem. Rec.* 2021, 21, P. 924–1037. doi: 10.1002/tcr.202000167
4. Bogdanov A.V., Mironov V.F. Advances in the synthesis of isatins: a survey of the last decade. *Synthesis.* 2018, 50, 1601-1609. DOI: 10.1055/s-0036-1591946.
5. Jagtap D., Dhakane V., Gavande G., Mali A., Varpe B., Pise M., Jadhav Sh., Kulkarni A. Quinoline containing isatin and their biological activities. *Curr. Trends Pharmacy Pharm. Chem.* 2020, 2, 33-40. <http://e-currentscience.com/journal/e/CTPPC>.
6. Hassan F., Azad I., Asif M., Shukla D., Husain A., Khan A.R., Saquib M., Nasibullah M. Isatin conjugates as antibacterial agents: a brief review. *Med. Chem.* 2023, 19, 413-430. DOI: 10.2174/1573406418666220930145336.
7. Xu Zh., Zhang Sh., Gao Ch., Fan J., Zhao F., Lv Z.-Sh., Feng L.-Sh. Isatin hybrids and their anti-tuberculosis activity. *Chinese Chem. Lett.* 2017, 28, 159–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cclet.2016.07.032>.
8. Ding Zh., Zhou M., Zeng Ch. Recent advances in isatin hybrids as potential anticancer agents. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2020, 353, e1900367. <https://doi.org/10.1002/ardp.201900367>.
9. Kumar R., Takkar P. Repositioning of Isatin hybrids as novel anti-tubercular agents overcoming pre-existing antibiotics resistance. *Med. Chem. Res.* 2021, 30, 847–876. <https://doi.org/10.1007/s00044-021-02699-5>.
10. Kumar A., Rohila Y., Kumar V., Lal K. A Mini review on pharmacological significance of isatin-1,2,3-triazole hybrids. *Curr. Top. Med. Chem.* 2023, 23, 833-847. DOI: 10.2174/1568026623666230202160925.
11. Rohila Y., Sebastian Sh., Ansari A., Kumar D., Mishra D.K., Gupta M.K. A comprehensive review of the diverse spectrum activity of 1,2,3-triazole-linked isatin hybrids. *Chem. Biodiversity.* 2024, 21, e202301612. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202301612>.
12. Arafa F.M., Hezema N.N., Aljuhani A., Aouad M.R., Hagar M., Zakaria A., Rezki N., Shaaban M.M., Abdel Salam S.A. Isatin-1,2,3-triazole derivatives: Synthesis, molecular docking and evaluation against acute experimental toxoplasmosis. *Acta Tropica.* 2024, 260, 107471. <https://doi.org/10.1016/j.actatropica.2024.107471>.
13. *Guidelines for conducting preclinical studies of medicinal products* / Scientific Center for Expertise of Medical Products of the Ministry of Health and Social Development of Russia. Pt. 1. M.: Grif i K, 2012. 944 p. EDN SDEWMP.
14. Born G. Aggregation of blood platelets by adenosine diphosphate and its reversal. *Nature.* 1962, 194, 927–929. DOI: 10.1038/194927b0. PMID: 13871375.
15. Morozova J.E., Gilmullina Z.R., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Syakaev V.V., Babaeva O.B., Ziganshina A.Y., Mukhametzyanov T.A., Samorodov A.V. et al. Calix [4] Resorcinarene Carboxybetaines and Carboxybetaine Esters: Synthesis, Investigation of In Vitro Toxicity, Anti-Platelet Effects, Anticoagulant Activity, and BSA Binding Affinities. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 15298.
16. Bogdanov A.V., Samorodov A.V., Valiullina Z.A., Akylbekov N.I., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Amerkhanova S.K., Saitova A.M., Pashirova T.N., Tsivileva O.M., Mironov V.F. Biologically active ammonium isatin-3-acylhydrazones bearing long-chain alkyl substituent of various structures. *Russ. J. Gen. Chem.* 2024, 94, 539–552. <https://doi.org/10.3390/ijms252011130>.
17. Bogdanov A.V., Zaripova I.F., Voloshina A.D., Sapunova A.S., Kulik N.V., Tsivunina I.V., Dobrynin A.B., Mironov V.F. Isatin derivatives bearing a fluorine atom. Part 1: Synthesis, hemotoxicity and antimicrobial activity evaluation of fluoro-benzylated water-soluble pyridinium isatin-3-acylhydrazones. *Journal of Fluorine Chemistry.* 2019, 227, Art. № 109345. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109345>.
18. Bogdanov A.V., Zaripova I.F., Voloshina A.D., Strobykina A.S., Kulik N.V., Bukharov S.V., Voronina Ju.K., Khamatgalimov A.R., Mironov V.F. Synthesis and antimicrobial activity evaluation of some novel water-soluble isatin-3-acylhydrazones. *Monatsh. Chem.* 2018, 49, 111-117. <https://doi.org/10.1007/s00706-017-2049-y>.

Сведения об авторах:

Богданов Андрей Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория фосфорсодержащих аналогов природных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (Казань, Россия). E-mail: abogdanov@inbox.ru

Мельникова Алевтина Яковлевна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры социально-экономические наук БИТУ (филиал) Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского (Москва, Россия). E-mail: may22.03@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-5154-8031

Кузнецова Елена Валентиновна – кандидат биологических наук, доцент кафедры пищевых технологий и промышленной инженерии Московского государственного университета технологий и управления им. К.Г. Разумовского (Москва, Россия). E-mail: eponomarev@mfmgu.ru; ORCID: 0000-0002-2352-7521

Салимова Ксения Александровна – научный сотрудник лаборатории малых таргетных молекул Башкирского государственного медицинского университета Минздрава России (Уфа, Россия). E-mail: nazmievaksenia@gmail.com; ORCID: 0000-0001-6745-219X

Иванова Анастасия Александровна – студент Казанского национального исследовательского технологического университета (Казань, Россия). E-mail: pufik8925@gmail.com

Самородов Александр Владимирович – доктор медицинских наук, профессор кафедры криминалистики Уфимского юридического института МВД России (Уфа, Россия). E-mail: AVSamorodov@gmail.com; ORCID: 0000-0001-9302-499X

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Bogdanov Andrei V. – PhD in Chemistry, Senior Researcher, Laboratory of Phosphorus-Containing Analogues of Natural Compounds, A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (Kazan, Russian Federation). E-mail: abogdanov@inbox.ru

Melnikova Alevtina Y. – Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor of the Department of Social and Economic Sciences, BITU (branch), Razumovsky Moscow State University of Technology and Management (Moscow, Russian Federation). E-mail: may22.03@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-5154-8031

Kuznetsova Elena V. – PhD in Biology, Associate Professor, Department of Food Technology and Industrial Engineering, Razumovsky Moscow State University of Technology and Management (Moscow, Russian Federation). E-mail: eponomarev@mfmgu.ru; ORCID: 0000-0002-2352-7521

Salimova Ksenia A. – Researcher, Laboratory of Small Targeted Molecules, Bashkir State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation Ufa, Russian Federation). E-mail: nazmievaksenia@gmail.com; ORCID: 0000-0001-6745-219X

Ivanova Anastasiya A. – Student, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russian Federation). E-mail: pufik8925@gmail.com

Samorodov Aleksandr V. – Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Criminalistics, Ufa Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia (Ufa, Russian Federation). E-mail: AVSamorodov@gmail.com; ORCID: 0000-0001-9302-499X

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 24.01.2025; принята к публикации 29.09.2025
The article was submitted 24.01.2025; accepted for publication 29.09.2025*

Научная статья

УДК 669.017:519.7:543.423.1

doi: 10.17223/24135542/38/9

Синергетический подход к управлению старением живых организмов

**Владимир Ильич Отмахов¹, Юрий Сергеевич Саркисов²,
Алёна Евгеньевна Янюк²**

^{1, 3} Томский государственный университет, Томск, Россия

² Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

¹ *otmahov2004@mail.ru*

² *sarkisov@tsuab.ru*

³ *bloom201328@mail.ru*

Аннотация. Исследование причин и процессов старения организма людей является одной из актуальных проблем современной физики, химии и биологии эволюции живых существ. В работе показано, что наиболее доступным и информативным маркером старения может служить динамика изменения содержания химических элементов в волосах мужчин в зависимости от их возраста. Для исследований использован метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС). Показано, что изменение содержания химических элементов в волосах людей мужского пола может служить маркером процессов старения и отвечает теории диссипативного состояния системы в точках бифуркации, которое контролируется функцией самоподобия и кодом обратной связи. Отмечается, что точки бифуркации соответствуют содержанию химических элементов в 10, 20 и 50 лет. Установлено, что детерминированное среднее значение функции самоподобия для исследуемых субъектов популяции мужчин разного возраста отвечает значению 0,79 при коде обратной связи $m = 4$. Показано, что легкие элементы, составляющие основу элементного состава волос человека, сильнее реагируют на возрастные изменения, чем более тяжелые элементы. С увеличением заряда ядра элемента диапазон концентраций содержания химических элементов в волосах мужчин резко снижается. Динамика изменения содержания химических элементов в волосах мужчин может служить надежным маркером процессов возрастного старения организма.

Настоящая работа посвящена изучению процессов старения живых организмов на примере изменения динамики содержания химических элементов в волосах людей мужского пола на разных этапах их жизни.

Ключевые слова: элементный состав волос, маркеры старения, функция самоподобия, спектральный анализ, точки бифуркации

Для цитирования: Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Янюк А.Е. Синергетический подход к управлению старением живых организмов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 109–119. doi: 10.17223/24135542/38/9

Original article

doi: 10.17223/24135542/38/9

Synergetic approach to the management of living organisms aging

Vladimir I. Otmakhov¹, Yury S. Sarkisov², Alena E. Yanyuk³

^{1, 3} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

² Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

¹ *otmahov2004@mail.ru*

² *sarkisov@tsuab.ru*

³ *bloom201328@mail.ru*

Abstract. Research into the causes and processes of the aging of humans is one of the actual problems of modern physics, chemistry and biology of the evolution of living beings. The paper shows that the most accessible and informative marker of aging can be the dynamics of changes in the chemical elements content in the hair of men depending on their age. The method of arc atomic emission spectroscopy with a multichannel emission spectrum analyzer (AAES with MESA) was used for the research. The paper shows that changes in the chemical elements content in the hair of male humans can serve as a marker of aging processes and meets the theory of dissipative state of the system at bifurcation points, which is controlled by the self-similarity function and feedback code. It is noted that bifurcation points correspond to the content of chemical elements at 10, 20 and 50 years of age. It is found that the deterministic mean value of the self-similarity function for the studied subjects of the men population of different ages corresponds to the value of 0.79, with the feedback code $m = 4$. It is shown that light elements, which form the basis of the elemental composition of human hair, react more strongly to age-related changes than heavier elements. With the increase of the element nucleus charge, the range of concentrations of chemical elements content in men's hair sharply decreases. Dynamics of changes in the content of chemical elements in men's hair can serve as a reliable marker of the processes of aging of the organism.

This work is devoted to the study of aging processes in living organisms on the example of changes in the dynamics of the chemical elements content in the hair of male humans at different stages of their lives.

Keywords: elemental composition of hair, markers of aging, self-similarity function, spectral analysis, bifurcation points

For citation: Otmakhov, V.I., Sarkisov, Yu.S., Yanyuk, A.E. Synergetic approach to the management of living organisms aging. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 109–119.
doi: 10.17223/24135542/38/9

Введение

В работах [1–10] развита концепция диссипативного состояния различных по природе систем в точках потери устойчивости симметрии, позволяющая разработать универсальный алгоритм эволюции физических, химических, биологических и других видов объектов материального мира разного

уровня сложности их организации. Эволюция сложных систем на мезо- и макроуровне контролируется их состоянием на микро(нано-)уровне, так как неминуемо проходит через множество «иерархий коллапсов волновых функций, микророждающихся и исчезающих когерентностей, где постоянно существует вероятность выбора (бифуркаций)» предпочтительного направления развития событий [5]. Это обусловлено тем, что точки бифуркации отвечают спонтанному нарушению симметрии и коллапсу волновой функции, и, как показано И. Пригожиным [11], в этих точках проявляется универсальность поведения нано-, мезо- и макросистем живой и неживой природы. Согласно предлагаемому подходу, эволюция сложных систем рассматривается только на основе использования дискретных значений управляющих параметров при переходе от одной точки бифуркации к другой. Показано, что независимо от типа систем взаимосвязь между критическим значениями управляющих параметров, отвечающих потере устойчивости симметрии в предыдущей и последующей точках бифуркаций, определяется функцией самоподобия F :

$$F = \lambda_i / \lambda_{i+1} = \Delta_i^{1/m} \quad (1)$$

где λ_i и λ_{i+1} – критические значения управляющих параметров для предыдущей и последующей точек бифуркаций, отвечающих механизму адаптации путем нарушения симметрии.

Дело в том, что предложенный алгоритм носит универсальный характер только в том случае, если мера устойчивости таких систем Δ_i отвечает одному из чисел, обобщенных золотой пропорцией, связанных с оператором действия (P) золотой пропорцией двоичным кодом обратной связи:

$$m = 2^{P-1}. \quad (2)$$

Обобщенное уравнение золотой пропорции имеет вид:

$$x^{P-1} - x^P - 1 = 0 \quad (3)$$

при $p = 1, 2, 3, 4\dots$

Это уравнение отвечает спектру мер устойчивости симметрии любой системы в виде иерархического ряда значений положительных корней d_p , уравнения: 1,618; 1,465; 1,380; 1,324; 1,285; 1,255; 1,232; 1,213... и соответствующего ряда значений иррациональных чисел $\Delta_i = d_p - 1$: 0,618; 0,465; 0,380; 0,324; 0,285; 0,255; 0,232; 0,213. В этих рядах значения d_p и Δ_i являются мерой устойчивости симметрии системы, изменяющейся самоподобно при переходе от предыдущего значения Δ_i (или d_p) к последующему. При этом m характеризует порог адаптивности системы к изменению кода устойчивости и может принимать значения 2, 4, 8 и т. д. [5].

В настоящей работе сделана попытка применить разрабатываемый подход к изучению процессов старения живых организмов на примере содержания химических элементов в волосах людей мужского пола на разных этапах их жизни. Маркеров старения организма множество. Однако выбранный маркер динамики изменения содержания химических элементов в волосах мужчин в зависимости от их возраста является, на наш взгляд, наиболее доступным и в то же время не менее информативным.

Методика эксперимента

Элементный анализ проводился с помощью спектрометра «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) в комплексе с полихроматором «Роуленд» и генератором «Везувий-3» [12–22]. Рабочий спектральный диапазон от 160 до 1 100 нм с пределами спектрального разрешения от 0,005 до 0,3 нм, диапазоном определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов от 10^{-7} до 100%, пределом допускаемого значения среднего квадратического отклонения результатов определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов не более 10% и пределом допускаемого значения систематической погрешности определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов не более 20 %. При выполнении измерений использовали стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37) (ГСО 8487–2003) со сроком действия 60 лет [23]. Пробоподготовка проводилась в соответствии с методикой измерений массовой концентрации элементов в пробах волос пациентов методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики измерений № 08-47/380.01.00143–2013.2016 от 02.02.2016 [24].

Для расчета функции самоподобия F была использована выборка из 100 пациентов, потеря устойчивости симметрии рассчитывалась по точкам бифуркации как среднее значение величин, представляющих концентрации основных элементов, входящих в состав волос, – Ca, Na, Mg, Zn, K. Функция самоподобия определялась путем отношения предыдущей и последующей точек бифуркаций λ_i и λ_{i+1} , записанных в порядке возрастания для исследуемых выборок.

Результаты исследования

На рис. 1–7 представлены экспериментальные результаты изменения концентраций химических элементов в волосах мужчин в возрасте от 5 до 80 лет. Как видно из представленных рисунков, все они характеризуются в основном одинаковым чередованием экстремумов приблизительно в 10, 20 и 50 лет. Эта тенденция характерна для самых разных по природе химических элементов и, безусловно, не является случайной. По нашему мнению, отмеченные экстремумы возраста мужчин отвечают точкам бифуркации, в которых происходят перестройка организма, потеря устойчивости симметрии функции самоподобия, проявляются признаки адаптации как к новым изменениям внутри организма, так и к внешним воздействиям окружающей среды. Как видно из таблицы, содержание элементов в волосах мужчин резко уменьшается с увеличением порядкового номера элемента. Но независимо от диапазона концентрации все кривые носят симбатный характер. Содержание элементов различных металлов стабильно невысокое, но в 10, 20 и 50 лет кривые носят скачкообразный характер и являются маркерами старения организма. Установлено, что организм сам циклично и ступенчато может регулировать элементный баланс содержания химических элементов в соответствии с возрастом человека.

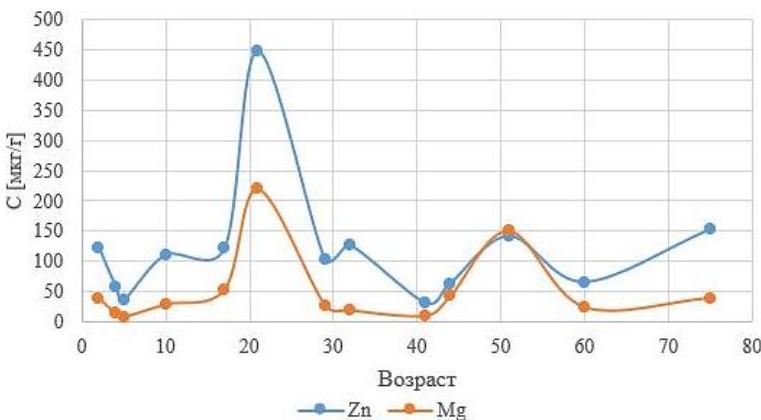


Рис. 1. Периодическая зависимость содержания цинка и магния в мужских волосах от возраста

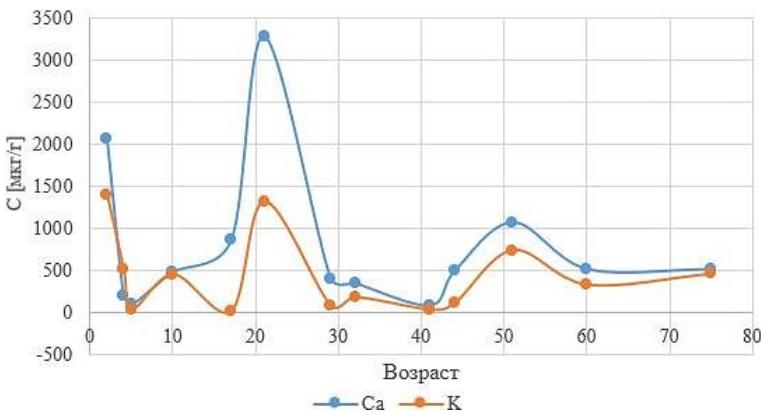


Рис. 2. Периодическая зависимость содержания кальция и калия в мужских волосах от возраста

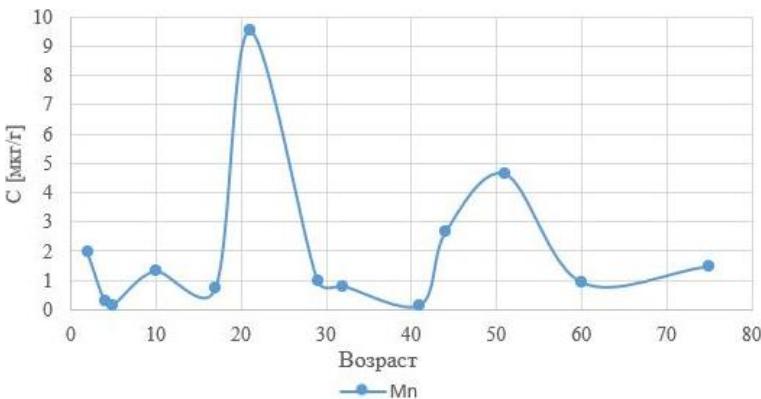


Рис. 3. Периодическая зависимость содержания марганца в мужских волосах от возраста

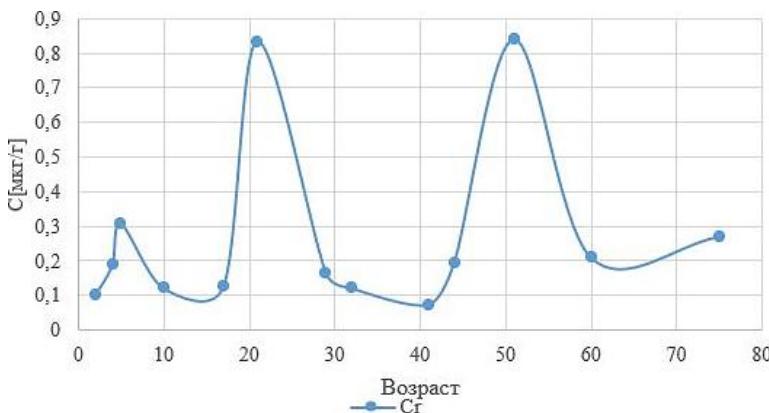


Рис. 4. Периодическая зависимость содержания хрома в мужских волосах от возраста

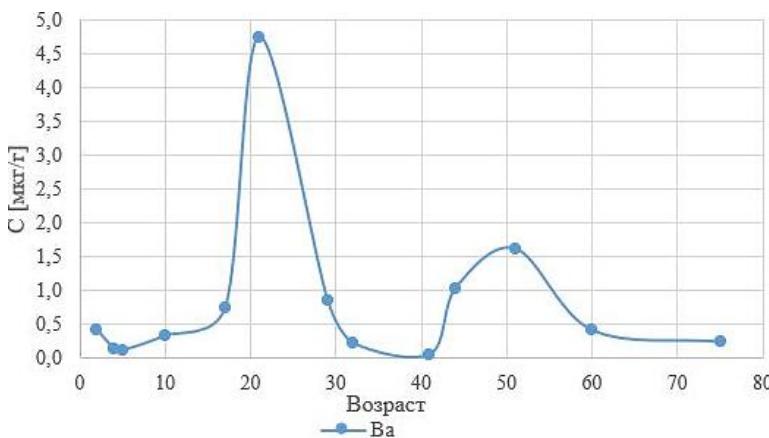


Рис. 5. Периодическая зависимость содержания бария в мужских волосах от возраста

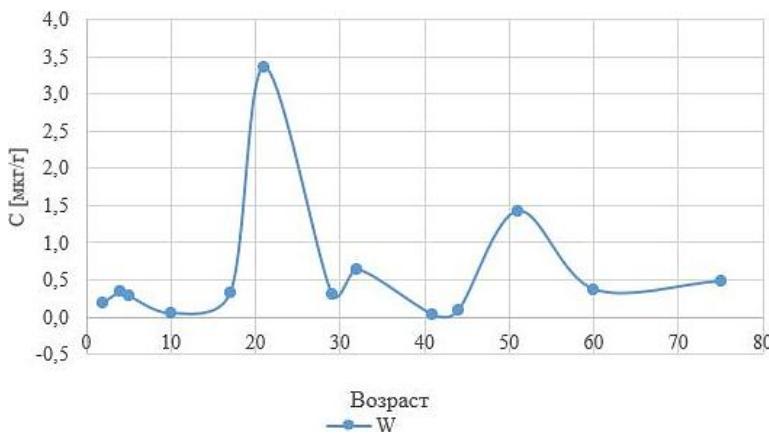


Рис. 6. Периодическая зависимость содержания вольфрама в мужских волосах от возраста

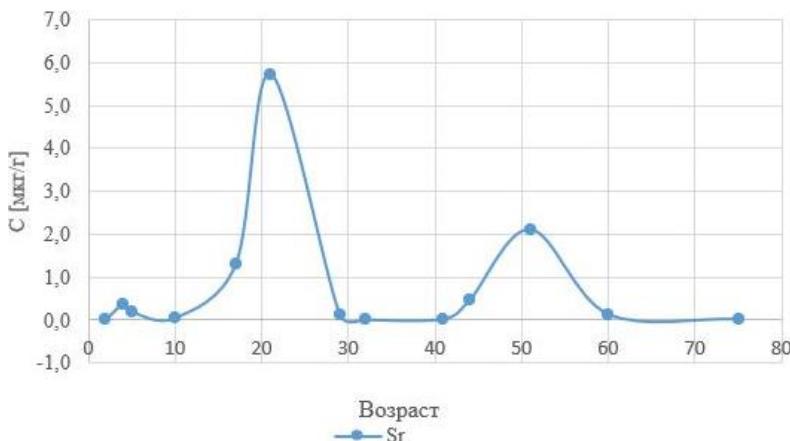


Рис. 7. Периодическая зависимость содержания стронция в мужских волосах от возраста

Диапазон концентраций основных структурообразующих химических элементов в волосах мужчин ($n = 20$), мкг/г

Элементы	Ca	K	Mg	Ba	Mn	Zn	W	Sr
Возраст 20 и 50 лет	3 300–1 000	1 300–700	220–150	4,5–1,7	9,5–4,5	450–150	3,5–1,5	6–2

Данные таблицы нами распространены на всю популяцию мужчин разного возраста ($n = 100$), и по этим данным рассчитаны детерминированные значения функции самоподобия.

Применяя теорию бифуркаций к анализу изменения динамики содержания химических элементов в волосах мужчин, можно утверждать, что система характеризуется множеством самоподобных состояний, взаимосвязанных функцией F и универсальной мерой устойчивости симметрии системы, равной одному из чисел обобщенной золотой пропорции и связанной с кодом обратной связи.

Как видно из работы [5], детерминированные значения функции самоподобия F , отвечающей сохранению меры устойчивости, связанной с кодом обратной связи, изменяются от 0,618 до 1. Функция самоподобия для отмеченных выше точек бифуркации в 10, 20 и 50 лет, характеризующая содержание химических элементов в мужских волосах для всей популяции в процессе ее эволюции, оказалась равной 0,79 при коде обратной связи $m = 4$, что соответствует базовому значению инвариантну золотой пропорции $0,380^{1/4}$. Это означает, что изменение содержания химических элементов в волосах мужчин носит нелинейный характер и характеризует перестройку организма с возрастом человека как множество чередующихся метастабильных состояний в процессе последовательного приспособления (адаптации) организма к новым условиям. Это еще раз подтверждает, что волосы человека могут служить маркером старения и объективно характеризовать один из его аспектов.

Заключение

Результаты, полученные в работе, носят предварительный характер, так как связаны со слабой изученностью генетических, экологических, биогеохимических и других факторов. Из-за методических и методологических трудностей невозможно объективно оценить некоторые факторы старения по динамике изменения химического состава волос мужчин. В настоящее время исследования в этом направлении углубляются и расширяются с целью получения более достоверных данных. Дальнейшие исследования позволят открыть новые, более глубокие закономерности взаимосвязи вещественного изменения содержания химических элементов в волосах человека с самыми различными признаками (маркерами) старения. Это является предметом дальнейших исследований.

Список источников

1. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М. : Наука, 1994. 383 с.
2. Иванова В.С., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов. Уфа : Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 1998. 366 с.
3. Иванова В.С. Приложение квантовой теории И. Пригожина к анализу самоорганизации частиц // Прикладная синергетика – II : труды конф. Уфа : Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 2004. С. 201–208.
4. Иванова В.С. Разрушение металлов. М. : Металлургия, 1979. 167 с.
5. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное и наноматериаловедение. М. : Сайнспресс, 2005. 208 с.
6. Иванова В.С. Механика и синергетика усталостного разрушения // Физико-химическая механика материалов. 1986. № 22 (1). С. 62–68.
7. Иванова В.С. Макрокинетика самоорганизующихся превращений в метастабильных сплавах // Известия РАН. Металлы. 1998. № 1. С. 84–89.
8. Иванова В.С. Универсальность свойств самоорганизации динамических структур живой и костной природы // Синергетика : сб. науч. тр. семинара. М. : МГУ, 1999. Т. 2. С. 85–98.
9. Иванова В.С. О связи структуры со свойствами материалов в критических точках // Институт metallургии и материаловедения им. А.А. Байкова. 60 лет : сб. науч. тр. М. : ЭЛИЗ, 1998. С. 412–429.
10. Иванова В.С., Фолманис Г.Э. Самоуправляемый синтез наночастиц в неравновесных физико-химических процессах // Нелинейный мир. 2004. № 2. С. 81–85.
11. Пригожин И. Конец определенности. Время. Хаос и Новые законы природы // Ижевск : Регулярная и хаотическая динамика, 1999. 215 с.
12. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Горст Д.А., Петрова Е.В., Бабенков Д.Е. Создание методики определения элементного состава клещей для оценки их восприимчивости к возбудителям клещевых инфекций // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 11. С. 23–31.
13. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В., Шилова И.В., Шелег Е.С., Бабенков Д.Е. Элементный анализ лекарственных растений Сибири методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. № 85 (1, ч. II). С. 60–66.
14. Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Обухова А.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. № 85 (1, ч. II). С. 73–77.

15. Бабенков Д.Е., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Повесьма Ю.А., Салосина Ю.Е. Методология выбора алгоритмов оптимизации условий проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. № 85 (1, ч. II). С. 77–81.
16. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. № 9 (3). С. 245–249.
17. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Омельченко М.В., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В. Оценка достоверности проведения химического анализа волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 12. С. 25–36.
18. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Атомно-эмиссионный анализ биологических объектов с целью проведения экомониторинга районов Томской области и горного Алтая // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 1. С. 73–77.
19. Обухова А.В., Отмахов В.И., Шилова И.В., Саркисов Ю.С., Янюк А.Е., Петрова Е.В. Особенности накопления элементов в плодово-ягодных растениях, культивируемых в окрестностях г. Зеленогорска Красноярского края // Химия растительного сырья. 2023. № 4. С. 289–298.
20. Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Кускова И.С., Обухова А.В., Петрова Е.В. О некоторых закономерностях распределения химических элементов в живых организмах // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2020. № 17. С. 34–50. doi: 10.17223/24135542/17/3
21. Otmakhov V.I., Kuskova I.S., Obukhova A.V., Petrova E.V., Sarkisov Y.S. Chemical codes identification based on periodic dependences of chemical element distribution in biological objects // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1611 (1). Art. 012038. doi: 10.1088/1742-6596/1611/1/012038
22. Otmakhov V.I., Obukhova A.V., Petrova E.V., Sarkisov Y.S. Atomic Emission Spectrometer "Grand" for Studying the Features of Accumulation and Distribution of Chemical Elements in Objects of Animal Origin // Lecture Notes in Networks and Systems. 2023. Vol. 574. P. 1362–1371. doi: 10.1007/978-3-031-21432-5_145
23. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей : комплект СОГ-37. Екатеринбург : УГГУ–УПИ, 2003. 12 с.
24. Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра : свидетельство об аттестации методики измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016 от 02.02.2016.

References

1. Ivanova V.S.; Balankin A.S.; Bunin I.Zh.; Oksogoev A.A. *Sinergetika i fraktaly v materialovedenii* [Synergetics and fractals in materials science]; M.: Nauka, 1994; P. 383.
2. Ivanova V.S.; Kuzeev I.R.; Zakirnichnaya M.M. *Sinergetika i fraktaly. Universal'nost' mehanicheskogo povedeniya materialov* [Synergetics and fractals. The universality of the mechanical behavior of materials]; Ufa, 1998; P. 366.
3. Ivanova V.S. Prilozhenie kvantovojo teorii I. Prigozhina k analizu samoorganizacii chasticz nanomira [Application of I. Prigozhins quantum theory to the analysis of self-organization of particles in the nanoworld]. *Trudy konferencii "Prikladnaya sinergetika – II"*. Ufa, UGNT, 2004, PP. 201–208.
4. Ivanova V.S. *Razrushenie metallov* [Destruction of metals]; M.: Metallurgiya, 1979; P. 167.
5. Ivanova V.S. *Vvedenie v mezhdisciplinarnoe i nanomaterialovedenie* [Introduction to Interdisciplinary and Nanomaterial Science]; M.: SAJNS-PRESS, 2005; P. 208.
6. Ivanova V.S. *Mekhanika i sinergetika ustalostnogo razrusheniya* [Mechanics and synergetics of fatigue failure]. *Fiz.-xim. mehanika materialov*. 1986, 22, 1, P.62–68.
7. Ivanova V.S. *Makrokinetika samoorganizuyushhixya prevrashhenij v metastabil'nyx splavax* [Macrokinetics of self-organizing transformations in metastable alloys]. *Izv. RAN. Metally*. 1998, 1, P. 84–89.

8. Ivanova V.S. Universal`nost` svojstv samoorganizacii dinamicheskix struktur zhivoj i kostnoj prirody` . Sinergetika [The universality of the self-organization properties of dynamic structures of living and bony nature. Synergetics]. *Sb. nauchny`x trudov seminara*. M.: MGU, 1999, t. 2, P. 85–98.
9. Ivanova V.S. O svyazi struktury` so svojstvami materialov v kriticheskix tochkax [On the relationship between structure and material properties at critical points]. *Sb. "Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova 60 let"*. M.: E`LIZ, 1998, P. 412–429.
10. Ivanova V.S.; Folmanis G.E` . Samoupravlyayemy`j sintez nanochastich v neravnovesny`x fiziko-ximicheskix processax [Self-controlled synthesis of nanoparticles in nonequilibrium physico-chemical processes]. *Nelinejny`j mir*. 2004, 2, 2, P. 81–85.
11. Prigozhin I. *Konec opredelyonnosti. Vremya. Xaos i Novy`e zakony` prirody`* [The end of certainty. Time. Chaos and New laws of Nature]; Izhevsk: Regulyarnaya i хаотическая dinamika, 1999; P. 215.
12. Otmaxov V.I.; Rabcevich E.S.; Gorst D.A.; Petrova E.V.; Babenkov D.E. Sozdanie metodiki opredeleniya e`lementnogo sostava kleshhej dlya ocenki ix vospriimchivosti k vozбудitelyam kleshhevy`x infekcij [Creation of a methodology for determining the elemental composition of ticks to assess their susceptibility to tick-borne pathogens]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Ximiya*. 2018, 11, P. 23–31.
13. Otmaxov V.I.; Rabcevich E.S.; Petrova E.V.; Shilova I.V.; Sheleg E.S.; Babenkov D.E. E`lementny`j analiz lekarstvenny`x rastenij Sibiri metodom dugovoj atomno-e`missionnoj spektrometrii s mnogokanal`ny`m analizatorom e`missionny`x spektrov [Elemental analysis of medicinal plants of Siberia by arc atomic emission spectrometry with a multichannel analyzer of emission spectra]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2019, 85, 1, ch. II, P. 60–66.
14. Otmaxov V.I.; Sarkisov Yu.S.; Pavlova A.N.; Obuxova A.V. Periodicheskie zavisimosti raspredeleniya ximicheskix e`lementov v zol`nom ostatke volos cheloveka [Periodic dependences of the distribution of chemical elements in the ash residue of human hair]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2019, 85, 1, ch. II, P. 73–77.
15. Babenkov D.E.; Otmaxov V.I.; Petrova E.V.; Poves`ma Yu.A.; Salosina Yu.E. Metodologiya vy`bora algoritmov optimizacii uslovij provedeniya dugovogo atomno-e`missionnogo spektral`nogo analiza [Methodology for selecting algorithms for optimizing the conditions for conducting arc atomic emission spectral analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2019, 85, 1, ch. II, P. 77–81.
16. Otmaxov V.I. Metodologicheskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-e`missionnogo analiza razlichny`x ob`ektorov [Methodological peculiarities of the creation of atomic emission analysis techniques for various objects]. *Analitika i kontrol`*. 2005, 9, 3, P. 245–249.
17. Otmaxov V.I.; Obuxova A.V.; Ondar S.A.; Omel`chenko M.V.; Rabcevich E.S.; Petrova E.V. Ocenna dostovernosti provedeniya ximicheskogo analiza volos metodom dugovoj atomno-e`missionnoj spektroskopii [Assessment of the reliability of the chemical analysis of hair by the method of arc atomic emission spectroscopy]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Ximiya*. 2018, 12, P. 25–36.
18. Otmaxov V.I.; Petrova E.V. Atomno-e`missionny`j analiz biologicheskij ob`ektorov s cel`yu provedeniya e`komonitoringa rajonov Tomskoj oblasti i gornogo Altaya [Atomic emission analysis of biological objects for the purpose of ecomonitoring the districts of the Tomsk region and the Altai Mountains]. *Izvestiya Tomskogo politexnicheskogo universiteta*. 2004, 307, 1, P. 73–77.
19. Obuxova A.V.; Otmaxov V.I.; Shilova I.V.; Sarkisov Yu.S.; Yanyuk A.E.; Petrova E.V. Osobennosti nakopleniya e`lementov v plodovo-yagodny`x rasteniya, kul`tiviruemy`x v okrestnostyax g. Zelenogorska Krasnoyarskogo kraya [Peculiarities of the elements accumulation in fruit and berry plants cultivated in the vicinity of Zelenogorsk, Krasnoyarsk Territory]. *Ximiya rastitel`nogo sy`r`ya*. 2023, 4, P. 289–298.
20. Otmaxov V.I.; Sarkisov Yu.S.; Gorlenko N.P.; Kuskova I.S.; Obuxova A.V.; Petrova E.V. O nekotory`x zakonomernostyax raspredeleniya ximicheskix e`lementov v zhivy`x organizmax

- [On some regularities of the distribution of chemical elements in living organisms]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Ximiya.* 2020, 17, P. 34–50. doi: 10.17223/24135542/17/3
21. Otmakhov, V.I.; Kuskova, I.S.; Obukhova, A.V.; Petrova, E.V.; Sarkisov, Y.S. Chemical codes identification based on periodic dependences of chemical element distribution in biological objects // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1611 (1). Art. 012038. doi: 10.1088/1742-6596/1611/1/012038
22. Otmakhov V.I., Obukhova A.V., Petrova E.V., Sarkisov Y.S. Atomic Emission Spectrometer "Grand" for Studying the Features of Accumulation and Distribution of Chemical Elements in Objects of Animal Origin // *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2023. Vol. 574. P. 1362–1371. doi: 10.1007/978-3-031-21432-5_145
23. GSO 8487–2003. *Standartnye obrazcy sostava grafitovogo kollektora mikroimpuritej* [Standard samples of structure of a graphite collector of microimpurity]. Komplekt SOG-37. Ekaterinburg: UGTU–UPI, 2003. P. 12.
24. *Metodika (metod) izmerenij massovoj koncentracii elementov v probax volos metodom atomno-e`missionnogo analiza s dugovy`m vozbuzhdeniem spektra* [Methodology (method) for measuring the mass concentration of elements in hair samples by atomic emission analysis with arc excitation of the spectrum]. Svidetel`stvo ob attestacii metodiki izmerenij № 08-47/380.01.00143-2013.2016 ot 02.02.2016.

Сведения об авторах:

Отмахов Владимир Ильич – доктор технических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Янюк Алёна Евгеньевна – магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: bloom201328@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Otmakhov Vladimir I. – PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Sarkisov Yury S. – PhD, Professor, Department of Chemistry, Faculty of General Education, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Yanyuk Alena E. – Master's Student of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: bloom201328@mail.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 08.02.2025; принята к публикации 29.09.2025
The article was submitted 08.02.2025; accepted for publication 29.09.2025

Научная статья
УДК 544.3; 544.4
doi: 10.17223/24135542/38/10

Вероятностный метод определения скорости химической реакции

Виталий Васильевич Гузеев

Северский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Северск, Россия
vvguzeev@mephi.ru

Аннотация. Статья посвящена установлению связи скорости химической реакции с изменением термодинамического потенциала реагирующей системы. В процессе химической реакции как неравновесного процесса диссоциация молекулы происходит с поглощением энергии, а образование новых связей сопровождается выделением энергии. Скорость химической реакции определяется количеством активных молекул, у которых кинетическая энергия выше их энергии связи (потенциальной энергии) в структуре. Полученные уравнения химической кинетики применимы для описания гомогенных и гетерогенных реакций независимо от агрегатного и фазового состояния веществ. Выбранная модель позволяет определить применимость, структуру синтезированных веществ, порог начала и окончания химической реакции.

Ключевые слова: химическая кинетика, термодинамика, энергия связи, потенциальная энергия, скорость химической реакции, вероятность

Для цитирования: Гузеев В.В. Вероятностный метод определения скорости химической реакции // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 120–131. doi: 10.17223/24135542/38/10

Original article
doi: 10.17223/24135542/38/10

Probabilistic method for determining the rate of a chemical reaction

Vitaliy V. Guzeev

Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhI”, Seversk, Russian Federation, vvguzeev@mephi.ru

Abstract. The article is devoted to establishing the relationship between the rate of a chemical reaction and a change in the thermodynamic potential of the reacting system. In the process of a chemical reaction, as a nonequilibrium process, the dissociation of a molecule occurs with the absorption of energy, and the formation of new bonds is accompanied by the release of energy. The rate of a chemical reaction is determined by the number of active molecules whose kinetic energy is higher than their

binding energy (potential energy) in the structure. The obtained equations of chemical kinetics are applicable to describe homogeneous and heterogeneous reactions, regardless of the aggregate and phase state of substances. The chosen model makes it possible to determine the applicability, the structure of synthesized substances, and the threshold for the start and end of a chemical reaction.

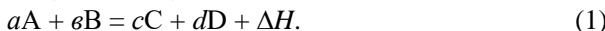
Keywords: chemical kinetics, thermodynamics, binding energy, potential energy, chemical reaction rate, probability

For citation: Guzev, V.V. Probabilistic method for determining the rate of a chemical reaction. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 120–131. doi: 10.17223/24135542/38/10

Введение

В настоящее время химическая кинетика делится на две отдельные области: гетерогенную и гомогенную кинетику.

Скорость химической реакции определяется уравнением закона действующих масс [1–4]: скорость химической реакции двух реагирующих веществ А и В определяется по одному веществу.



Здесь ΔH – тепловой эффект (энталпия).

$$dC_A/d\tau = -kC_a^a C_b^b = kC_c^c C_d^d. \quad (2)$$

Считается, что по теории активных столкновений могут быть моно-, би- и тримолекулярные реакции по количеству одновременно сталкивающихся веществ [3, 4]. Практического подтверждения этому не установлено.

Гетерогенная кинетика подразделяется по типу фаз взаимодействующих веществ: твердое–твердое; твердое–жидкое; твердое–газ; жидкое–газ. Уравнения гетерогенной кинетики устанавливают соответствие степени превращения вещества с продолжительностью процесса, т.е. со временем. Наиболее полно уравнения гетерогенной кинетики представлены в монографиях [5, 6]. В большинстве случаев движущей силой процесса считают диффузию. Коэффициент диффузии определяется экспериментально и является малоинформационной величиной для сложных химических процессов.

Термодинамические уравнения устанавливают начало и конец процесса. Изменение термодинамических функций не зависит от времени и пути процесса. В химическом процессе от одного равновесного состояния до другого происходит изменение энергетических параметров, что отображается законом сохранения энергии:

$$\Delta H = \Delta G + \Delta S \Delta T. \quad (3)$$

Энталпия системы равна сумме кинетических энергий молекул и сумме энергий связи атомов в молекуле:

$$H = \sum K + \sum nE_i. \quad (4)$$

Кинетическая энергия содержит параметр – время – и определяет в сумме затраченное время на n перемещений. Используя изменение энталпии от одного равновесного состояния до другого по уравнению (3), по уравнению (4)

можно вычислить время, затраченное на n перемещений. Количество перемещений может представлять механизм и путь химической реакции.

Если $\Delta G \leq 0$, а $\Delta S \geq 0$, то химическая реакция протекает самопроизвольно до установления равновесия. Изменение энталпии системы не зависит от пути и времени процесса и не позволяет определить скорость химической реакции. По определению, энергия Гиббса – это работа, которую совершает система или над системой независимо от пути и времени. Изменение энтропии связано со степенью упорядоченности системы и не зависит от пути и продолжительности процесса. Изменение энталпии можно считать только энергетическим потенциалом равновесного процесса, оно не связано со скоростью химической реакции. Химическая реакция – это неравновесный процесс. Определение скорости химической реакции зависит от механизма, который зависит от обмена с окружающей средой и является вероятностным процессом.

Сама реакция есть неравновесное состояние, происходящее под воздействием потенциала ΔH . Можно ли определить время, за которое произойдет этот переход одного до другого равновесного состояния? В механике, например, время падения шара с высоты H_1 до высоты H_2 определяется изменением потенциальной энергии и переходом ее в кинетическую:

$$mg(H_2 - H_1) = \frac{mV^2}{2} = \frac{mt^2}{2S^2}. \quad (5)$$

где S – длина пути, t – время движения.

Если предположить, что шар спускается по желобу сложной конфигурации как по высоте, так и по направлению, то суммарное изменение потенциальной энергии от начала до конца останется той же самой, а вот путь движения изменится существенно, и время значительно увеличится.

При движении большого количества атомов и молекул точный путь и время их движения определить невозможно, и потому детерминированный подход невозможен. Невозможно также определить, сколько раз частица диссоциирует и ассоциирует с другими частицами. Ассоциация связана с выделением энергии, а диссоциация – с поглощением. Возможен только вероятностный подход. Неравновесная термодинамика основана на фундаментальном предположении о локальном равновесии [7].

Концепция локального равновесия заключается в том, что равновесные термодинамические соотношения справедливы для термодинамических переменных, определенных в элементарном объеме, т.е. рассматриваемая система может быть мысленно разделена в пространстве на множество элементарных ячеек, достаточно больших, чтобы рассматривать их как макроскопические системы, но в то же время достаточно малых для того, чтобы состояние каждой из них было близко к состоянию равновесия. Любая химическая реакция происходит не во всем объеме одновременно. Гетерогенная реакция начинается с поверхности, гомогенная – с точки инициирования. Поэтому любая химическая реакция – это неравновесный процесс, но изменение потенциала рассчитывается, исходя из равновесных параметров системы.

Модель химической кинетики

Химическая реакция двух и более веществ происходит с разрывом химических связей, на что затрачивается энергия. Образование новых веществ осуществляется за счет образования новых связей. При этом выделяется энергия, и избыточное ее количество фиксируется как тепловой эффект реакции. Если разрушение и образование новых связей происходят по определенному местоположению, то перемещение атомов из одного положения в другое носит хаотический случайный характер. Вероятность их свободного несвязанного движения и возможность вступать в химическую реакцию определяются соотношением величины кинетической энергии атомов и энергии связи: $K \geq Z$. Химическая реакция является взаимодействием двух и более веществ, это вероятное событие с участием частиц, у которых определена вероятность их образования. Вероятность совместного наступления двух независимых событий равна их произведению. Если реакция прошла до конца, то вероятность события равна единице.

Мономолекулярная кинетика

Соотношение $Z \geq K$ означает, что энергия связи больше энергии кинетической, и поэтому атом или молекула находится в связанном состоянии и не может вступать в химическое взаимодействие.

При обратном положении ($K \geq Z$) частица становится свободной от связи, подвижной, появляется вероятность вступать в химическое взаимодействие с другими несвязанными молекулами. В этом случае можно определить количество активных частиц в системе, если принять, что отношение K/Z есть вероятность появления активной частицы, способной вступать в химическую реакцию, если ее кинетическая энергия больше энергии связи:

$$\frac{N_0 K}{Z} = N_i. \quad (6)$$

Выражение $K \geq Z$ определим как вероятность появления активных молекул, умноженную на количество молекул.

Учитывая, что при объединении молекул энергия выделяется, а при разделении она поглощается, будет постоянно изменяться кинетическая энергия атомов, но тогда и (потенциальная) энергия связи за счет количества активных частиц будет изменяться.

Выражение $K \geq Z$ определяет вероятность появления активных молекул. Умноженная на общее число молекул в системе и поделенная на объем, она равна вероятности появления активных частиц, т.е. их концентрации:

$$\frac{K_i}{Z_i} \cdot \frac{N_i}{V_i} = C_i. \quad (7)$$

При таком определении активной частицы скорость химической реакции первого порядка можно записать как

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{dK}{d\tau} \frac{N_i}{VZ}. \quad (8)$$

Этот пример подходит для реакции распада молекулы.

Если кинетическая энергия атома или молекулы

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \frac{L^2}{\tau^2}, \quad (9)$$

то скорость движения атома

$$v = L/\tau, \quad (10)$$

где v – скорость, L – длина пути пробега частиц, τ – время.

Любое перемещение атомов и молекул происходит в течение какого-то времени, определяется величиной кинетической энергии и заканчивается образованием новой связи. У большого количества частиц невозможно определить путь, скорость и время их перемещения. Отношение необходимого пути прохождения свободной частицы к скорости частицы, умноженной на время есть вероятность образования новой связи:

$$L = v \tau, \quad (11)$$

$$W = S/v \tau, \quad (12)$$

где S – необходимый путь до образования связи, v – скорость, L – длина пути пробега частиц, τ – время.

Тогда уравнение (7) зависит от времени, и его можно дифференцировать по времени:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{dK}{d\tau} \frac{N_0}{VZ} = \frac{N_a}{V_a Z_a} \frac{d}{d\tau} \left(\frac{m}{2} \frac{L^2}{\tau^2} \right) = -\frac{N_a}{V_a Z_a} \frac{mL^2}{\tau^3} = C_a \frac{mL^2}{Z_a \tau^3}. \quad (13)$$

Дифференцирование концентрации по времени дает скорость химической реакции первого порядка. Энергия связи атомов входит в кинетическое уравнение. Элементы уравнения $\frac{N_0}{VZ}$ не зависят от времени, поэтому при дифференцировании это константы, как в уравнении действующих масс. Уравнение (13) является уравнением скорости химической реакции, которое показывает, что скорость уменьшается со временем как $\frac{1}{Z_a \tau^3}$ и зависит от энергии связи Z_a .

В любом агрегатном состоянии вещества связь атомов определяет энергия связи. В газообразном состоянии она меньше, в жидким – больше, в твердом – еще больше за счет количества связей. Величина энергии связи зависит от расстояния между атомами, которое будет возрастать с амплитудой колебаний и ростом кинетической энергии, т.е. температуры. Учитывая, что при объединении атомов энергия выделяется, а при разделении она поглощается, так же будет постоянно изменяться кинетическая энергия атомов.

Известно, что все твердые вещества кристаллизуются в 14 типах решеток (решетки Бравэ). Две из них, плотнейшие шаровые упаковки (ПШУ), обладают максимальным набором элементов симметрии. Координационное число, определяющее количество связей, равно 12, и в этом случае энергия связи (потенциальная энергия) будет максимальной. С потерей симметричности и уменьшением координационного числа она будет уменьшаться [8]. При увеличении температуры структура вещества будет изменяться (точка бифуркации) с потерей симметричности и увеличением расстояния между атомами (фазовый переход) и, следовательно, с уменьшением потенциальной энергии. В твердом состоянии с увеличением температуры происходят

фазовые переходы [9]. При перестроении кристаллической структуры изменяется потенциальная энергия атомов.

В жидком и газообразном состояниях, где нет кристаллической структуры, в системе потенциальная энергия будет равна энергии связи между атомами. Потенциальная энергия системы будет равна нулю при полном разделении атомов. Несвязанные атомы максимально подвижны и обладают только кинетической энергией.

Таким образом, любая химическая реакция сопровождается изменением структуры. При изменении агрегатного состояния, изменении фазы внутри агрегатного состояния необходимо, чтобы атомы становились подвижными, т.е. осуществлялся переход энергии связи (потенциальной энергии) в кинетическую.

В классической термодинамике подразумевается атомарное строение вещества, но рассматривается только «рабочее тело», совершающее работу при переходе из одного состояния системы в другое, как это представлено в уравнении (3). При этом не рассматриваются строение и структура рабочего тела, а только его параметры: температура, объем и давление, которые не зависят от времени. Если рассматривать отношение $\Delta S \Delta T / \Delta G$, непонятно, как влияет изменение этого отношения на распределение и концентрацию реагирующих веществ, а также скорость их взаимодействия. Можно только предположить, что отношение связанный энергии к свободной есть теоретический коэффициент полезного действия системы при выполнении работы системой или над системой, который не зависит от времени.

Взаимодействие двух веществ

Химическая реакция – это взаимодействие атомов с вероятностью, определяемой соотношением кинетической и потенциальной энергий. Химическая реакция – это сумма вероятных событий, вероятность которой рассчитывается как произведение вероятностей этих событий. Если вероятность реакции веществ больше нуля, вероятность события равна произведению этих вероятностей [10].

Для химической реакции, протекающей согласно уравнению



происходят два события:

1 – вещество А взаимодействует с веществом В;

2 – в результате химической реакции образуются вещества С и D.

$$\frac{N_0}{V} \cdot \frac{K}{Z} = W_i, \quad (15)$$

$$W_a W_b = W_c W_d = 1, \quad (16)$$

где W_i – вероятность существования активной частицы вступающей в реакцию.

Если реакция происходит от начала до конца, значит вероятность этого события равна единице. Подставляя уравнение (15) в уравнение (16), имеем

$$\left(\frac{K_a N_a}{Z_a V_a} \right) \left(\frac{K_b N_b}{Z_b V_b} \right) = 1. \quad (17)$$

После преобразования получаем значения концентраций веществ А и В, связанные с изменением их потенциальной и кинетической энергии:

$$\left(C_a \frac{K_a}{Z_a} \right) \left(C_b \frac{K_b}{Z_b} \right) = 1. \quad (18)$$

Произведение вероятностей для исходных веществ равно произведению вероятностей образующихся продуктов реакции, что означает сумму событий. Вещества А и В вступают в реакцию с образованием веществ С и Д. Преобразуем уравнение (18) относительно концентрации вещества А:

$$C_a = \frac{1}{C_b} \left(\frac{Z_a}{K_a} \right) \left(\frac{Z_b}{K_b} \right). \quad (19)$$

Продифференцируем его и получим уравнение для скорости химической реакции по веществу А:

$$\frac{dC_a}{d\tau} = \frac{1}{C_b} \frac{d}{d\tau} \left[\left(\frac{Z_a}{K_a} \right) \left(\frac{Z_b}{K_b} \right) \right], \quad (20)$$

$$\frac{dC_a}{d\tau} = \frac{1}{C_b} \left[\frac{d}{d\tau} \left(\frac{Z_a}{K_a} \right) \times \left(\frac{Z_b}{K_b} \right) \right] + \left[\left(\frac{Z_a}{K_a} \right) \times \frac{d}{d\tau} \left(\frac{Z_b}{K_b} \right) \right]. \quad (21)$$

Используя уравнение (20), преобразуем уравнение (21) и получим уравнение для скорости химической реакции между веществами А и В:

$$\frac{dC_a}{d\tau} = \frac{1}{C_b} \left[\left(\frac{2Z_a\tau}{m_a L_a^2} \right) \times \left(\frac{Z_b\tau^2}{m_b L_b^2} \right) \right] + \left[\left(\frac{Z_a\tau^2}{m_a L_a^2} \right) \times \left(\frac{2Z_b\tau}{m_b L_b^2} \right) \right]. \quad (22)$$

После преобразования получаем

$$\frac{dC_a}{d\tau} = v = \frac{1}{C_b} \left(\frac{4Z_a Z_b \tau^3}{m_a L_a^2 m_b L_b^2} \right). \quad (23)$$

Уравнение (23) для скорости химической реакции двух веществ показывает, что скорость зависит от соотношения энергии связи (потенциальной) и кинетической энергии атомов взаимодействующих веществ.

Чтобы не происходил обратный процесс, необходимо выполнение условия для продуктов реакции В и С: энергия связи атомов продуктов реакции больше их кинетической энергии $Z_{bc} \geq K_{bc}$. Существование прямой и обратной реакции тоже определяется соотношением кинетической и потенциальной энергии.

Константа скорости реакции есть дробь, выражающая отношение потенциальной и кинетической энергий реагирующей системы.

Процесс приходит к окончанию, если количество выделяемой энергии за счет объединения становится недостаточным, чтобы энергии хватило на разъединение атомов и обеспечение способности атомов перейти в активное состояние и переместиться в другое положение или соединиться в другой конфигурации. В этом случае порог активации атомов становится непреодолимым.

Реакции двух бинарных веществ

Уравнение химической реакции двух бинарных веществ имеет вид:



Чтобы реакция произошла самопроизвольно, необходимо, чтобы связи в молекулах АВ и СД были разорваны и образовались связи АД и ВС. Следует предположить, что при разрыве связей энергия затрачивается, а при

образовании выделяется. Самопроизвольные реакции протекают, если выделяемая энергия больше, чем затрачиваемая на разрыв:

$$N_a[(E_{AD} + E_{BC}) - (E_{AB} + E_{CD})] = E_{акт}, \quad (25)$$

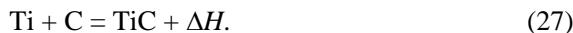
где $E_{акт}$ – энергия активации

Следует считать, что реакция происходит с выделением тепла. Термический эффект составит разность энергий образованных связей и энергии разорванных связей:

$$(E_{AD} + E_{BC}) - (E_{AB} + E_{CD}) = \Delta H. \quad (26)$$

Термодинамический расчет теплового эффекта реакции состоит в определении разности теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ.

В качестве примера рассмотрим реакцию образования карбида титана. Реакция происходит с выделением тепла после ее активирования импульсом энергии [11]:



По определению, энталпия образования простых веществ Ti и C равна нулю [1, 2], а энталпия образования карбида титана $\text{TiC} = 230,74 \text{ кДж/моль}$ [12]. Откуда высвободилась энергия? Металлический титан имеет кристаллическую решетку типа плотнейшая шаровая упаковка с металлическими связями, сажа – аморфный материал с элементами гексагональных структур, а полученный карбид титана обладает структурой типа NaCl . Все три структуры совершенно разные. Это означает, что все исходные вещества изменили структуру, т.е. прежние связи были разрушены, и образовались новые, непохожие на прежние. Для разрушения связей между атомами титана и углерода затрачена энергия, а при образовании связей в карбиде титана энергия выделилась. При этом выделенной энергии получилось больше, чем затраченной на разрыв связей в титане и углероде. Получается, запасенная энергия связей Ti и C (потенциальная) была затрачена на движение их атомов (кинетическую энергию):

$$E_1 + E_2 = E_3 + \Delta H, \quad (28)$$

где E_1 – энергия связи между атомами титана, E_2 – энергия связи между атомами углерода, E_3 – энергия связи между атомами титана и углерода.

Тогда тепловой эффект реакции есть разность энергии связи титана, углерода и карбида титана:

$$\Delta H = E_1 + E_2 - E_3. \quad (29)$$

С другой стороны, термодинамический подход позволяет использовать формулу, соответствующую закону сохранения энергии. Согласно уравнению (3), изменение энталпии системы равно

$$\Delta H = \Delta G + \Delta S \Delta T.$$

При этом, по уравнению (4), энталпия системы равна сумме кинетических энергий молекул и сумме энергий связи атомов в молекуле:

$$H = \sum K + \sum nE.$$

Для соединений со сложной структурой необходимо вводить координационное число, чтобы правильно посчитать количество связей.

Сама химическая реакция – это неравновесный процесс, а анализ изменения термодинамических потенциалов лишь дает возможность связать их с движением атомов и молекул и окончательно определить скорость химической реакции.

Энергия активации процесса

Энергию активации рассчитывают по уравнению Аррениуса исходя из экспериментальных данных. Иногда ее называют «мнимой» энергией активации.

Какой импульс (кинетическая энергия) будет достаточным, чтобы атомы одного сорта вначале разделились (A) и (B), а затем соединились с образованием атомов (C) и (D), и при этом произошло выделение энергии, равное потенциальной энергии образования Z_c и Z_d соединений (C) и (D), при этом ее было бы больше, чем при поглощении?

Такая энергия может выделиться, только если молекулы, появившиеся после сообщения первичного импульса, соединятся, и этот импульс будет больше первичного, что возможно только тогда, когда молекулы будут другого сорта. При соединении тех же молекул, которые диссоциировали, энергии выделится столько же, сколько и поглотилось. Величина этого нового импульса будет зависеть от количества новых молекул (N) способных при объединении выделить такое количество энергии, которое приведет к новой диссоциации и последующей ассоциации разнородных атомов, способных выделять больше, чем поглощать.

Уравнение (25) определяет величину энергии активации процесса, которую можно рассчитать из термодинамических параметров, если учесть соотношение

$$N_a[(E_{AD} + E_{BC}) - (E_{AB} + E_{CD})] = E_{акт}.$$

В данном уравнении неопределенной величиной является N_a – количество активированных частиц для начала процесса. Ее можно определить, используя уравнение (7) для выбранного объема точки активации реальной реакции:

$$\frac{K_i}{Z_i} \cdot \frac{N_i}{V_i} = C,$$

где V_i – небольшой объем, где происходит инициирование реакции.

Принимая во внимание уравнения (3) и (4), запишем

$$N_a[(E_{AD} + E_{BC}) - (E_{AB} + E_{CD})] = N_a[\sum Z_{\text{продукт}} - \sum Z_{\text{исход}}] = E_{акт}. \quad (30)$$

Энергию активации можно рассчитать с учетом термодинамических данных:

$$E_{акт} = N_a[\sum (S_c T + G_c - K_c) + (S_d T + G_d - K_d) - \sum (S_a T + G_a - K_a) + (S_b T + G_b - K_b)]. \quad (31)$$

Если учесть, что кинетическую энергию можно рассчитать по формуле

$$K = E = \frac{3}{2}kT = \sum \frac{1}{2}mv^2, \quad (32)$$

а термодинамические параметры веществ известны, то энергию активации можно оценить по формуле (31).

Заключение

Независимо от типа реакции, агрегатного состояния взаимодействующих веществ, обязательно происходят диссоциация и образование связей, в результате чего изменяется кинетическая энергия атомов и молекул. Постоянно изменяется их соотношение, изменяется количество активных частиц за счет образования продуктов реакции.

Получены уравнения для расчета скорости химических реакций независимо от их агрегатного состояния. Показана возможность расчета констант уравнения.

В результате исследования сделаны следующие **выводы**:

1. Предложена модель химической кинетики, на основе которой возможно написание уравнений для скорости химической реакции независимо от агрегатного состояния двух и более реагирующих веществ

2. Определена связь термодинамических параметров со скоростью химической реакции.

3. Предложен алгоритм расчета энергии активации химической реакции.

4. Константа скорости реакции зависит от массы, энергии связи реагирующих веществ, длины свободного пробега атомов и молекул и, следовательно, от температуры.

5. Окончание химической реакции определяется уменьшением вероятности существования активных частиц ниже критического значения. Выделение энергии должно быть больше энергии поглощения.

6. Структура системы определяется энергией связи атомов и молекул. Поглощение энергии приводит разрыву связей, а выделение энергии происходит при образовании новых связей.

7. Химическая реакция активных атомов и молекул есть сумма произошедших событий, а произведение вероятностей таких событий количественно отражает процесс реакции во времени.

Список источников

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия : учебник для хим. спец. вузов / под ред. А.Г. Стромберга. 4-е изд., испр. М. : Высш. школа, 2001. 527 с.
2. Семиохин И.А. Физическая химия : учебник. М. : Изд-во МГУ, 2001. 272 с.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики : учебник для хим. фак-тов ун-тов. 4-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. школа, 1984. 463 с.
4. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций : учебник для хим. спец. вузов. М. : Высш. школа, 1978. 367 с.
5. Хабаш Ф. Основы прикладной металлургии / пер. с англ. Л.Г. Титова, Е.А. Масловой; под ред. Н.В. Гудимы. – Москва : Металлургия, 1975. Т. 1: Теоретические основы. 231 с.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М. : Химия, 1978. 360 с.
7. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов / пер. с англ. под ред. Н.С. Акулова. 2-е изд. М.–Ижевск : Регулярная и хаотическая динамика, 2001. 160 с.

8. Попов Г.М., Шафрановский И.И. Кристаллография : учебник для вузов. 5-е изд., испр. М. : Высш. школа, 1972. 392 с.
9. Борисова Е.А., Бочвар Г.А., Брун М.Я. и др. Металлография титановых сплавов. М. : Металлургия, 1980. 464 с.
10. Вентцель Е.С. Теория вероятностей : учебник для вузов. 10-е изд. стер. М. : Высш. школа, 2006. 575 с.
11. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов : учеб. пособие / под науч. ред. В.Н. Анциферова. М. : Машиностроение-1, 2007. 567 с.
12. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М. : Металлургия, 1976. 559 с.

References

1. Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Fizicheskaya ximiya: Ucheb. dlya xim. specz. vuzov* [Physical Chemistry: Textbook for chemical specialized universities] / Pod red. A.G. Stromberga. 4 izd., ispr. M.: Vyssh.shk., 2001. P. 527.
2. Semioxin I.A. *Fizicheskaya ximiya: Uchebnik* [Physical Chemistry: Textbook]. Izd-vo MGU, 2001. P. 272.
3. E'manue'l N.M., Knorre D.G. *Kurs ximicheskoy kinetiki: Uchebnik dlya xim. fak. un-tov* [Chemical Kinetics Course: Textbook for the Chemistry Departments of Universities]. 4 izd., pererab. i dop. M.: Vyssh. shk, 1984. P 463.
4. Denisov E.T. *Kinetics of homogeneous chemical reactions: Textbook for chemical specialty universities* [Kinetics of homogeneous chemical reactions: Textbook for chemical specialized universities]. M.: Vyssh.shk.1978. P. 367.
5. Kabashi F. *Teoreticheskie osnovy*. T. 1 / perevod s anglijskogo L.G. Titova i E.A. Maslovoj; pod redakcijej N.V. Gudimy' [Theoretical Foundations]. Vol. 1: translated from English by L.G. Titov and E.A. Maslova; edited by N.V. Gudima]. 1975. P. 231.
6. Tret'yakov Yu.D. *Tverdofazny'e reakcii* [Solid-state reactions]. M.: Ximiya, 1978. P. 360
7. Prigozhin I. *Vvedenie v termodinamiku neobratimy'x processov* / Per. s angl. pod red. N.S. Akulova. [Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes / Translated from English edited by N. S. Akulov.]. 2 izd. M.; Izhevsk: Regulyarnaya i хаотическая dinamika, 2001. P. 160.
8. Popov G.M., Shafraznovskij I.I. *Kristallografiya: Uchebnik dlya vuzov. 5 izd. ispr.* [Crystallography: Textbook for universities. 5th ed. corrected]. M.: Vyssh. shk., 1972. P. 392.
9. Borisova E.A., Bochvar G.A., Brun M.Ya. et al. *Metallografiya titanovy'x splavov* [Metallography of titanium alloys]. M.: Metallurgiya, 1980. P. 464.
10. Veitcel' E.S. *Teoriya veroyatnostej: Ucheb. dlya vuzov* [Probability Theory: Textbook for Universities]. 10 izd. ster. M.: Vyssh. shk., 2006. P. 575.
11. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. *Poroshkovaya texnologiya samoraspasyayushhegosya vy'sokotemperaturnogo sinteza materialov: Ucheb. posobie* / Pod nauchnoj redakcijej V.N. Anciferova [Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials: Textbook. / Edited by V.N. Antsiferov]. M.: Mashinostroenie-1, 2007.
12. Samsonov G.V., Viniczkij I.M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. M.: Metallurgiya, 1976. P. 559

Сведения об авторе:

Гузев Виталий Васильевич – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (Северск, Россия). E-mail: vvguzeev@mephi.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Information about the author:

Guzeev Vitaliy V. – PhD in Technology, Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Materials of Modern Energy, Seversk Technological Institute – branch of the National Research Nuclear University “MEPhi” (Seversk, Russian Federation). E-mail: vvguzeev@mephi.ru

The author declares no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 15.04.2025; принята к публикации 29.09.2025
The article was submitted 15.04.2025; accepted for publication 29.09.2025

Научная статья
УДК 669.017:519.7:543.423.1
doi: 10.17223/24135542/38/11

Ag-содержащие катализаторы окисления CO на основе CeO₂-Fe₂O₃@SBA-15

Наталья Николаевна Михеева¹,
Григорий Владимирович Мамонтов²

^{1, 2} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ natlity93@yandex.ru

² grigoriy.mamontov@mail.ru

Аннотация. Получена серия Ag-содержащих катализаторов окисления CO на основе композитов CeO₂-Fe₂O₃@SBA-15, синтезированных инкапсулированием солей в гибридный материал Pluronic-P123@SBA-15. Показано влияние блоксополимера полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля Pluronic-P123 внутри структуры SBA-15 (упорядоченный мезопористый диоксид кремния) на характер распределения и дисперсность нанесенных компонентов CeO₂ и Fe₂O₃. Нанесение оксидов церия и железа на Pluronic@SBA-15 позволяет стабилизировать CeO₂ и Fe₂O₃ в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределенных на поверхности носителя. Показано, что использование CeO₂ и Fe₂O₃, стабилизированных в структуре SBA-15, позволяет повысить активность Ag-содержащих катализаторов в реакции окисления CO по сравнению с катализатором Ag/SBA-15.

Ключевые слова: Ag-содержащие катализаторы, SBA-15, CeO₂, Fe₂O₃, окисление CO, Pluronic-P123@SBA-15

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-73-10152.

Для цитирования: Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В. Ag-содержащие катализаторы окисления CO на основе CeO₂-Fe₂O₃@SBA-15 // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 38. С. 132–142. doi: 10.17223/24135542/38/11

Original article
doi: 10.17223/24135542/38/11

Ag-containing catalysts for CO oxidation based on CeO₂-Fe₂O₃@SBA-15

Natalia N. Mikheeva¹, Grigory V. Mamontov²

^{1, 2} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ natlity93@yandex.ru

² grigoriy.mamontov@mail.ru

Abstract. A series of Ag-containing catalysts for CO oxidation based on CeO₂-Fe₂O₃@SBA-15 composites synthesized by salt encapsulation in the hybrid material

Pluronic-P123@SBA-15 has been obtained. The effect of a block copolymer of polyethylene glycol and polypropylene glycol Pluronic-P123 inside the SBA-15 structure (ordered mesoporous silicon dioxide) on the distribution and dispersion of the deposited CeO₂ and Fe₂O₃ components is shown. The deposition of cerium and iron oxides on Pluronic@SBA-15 makes it possible to stabilize CeO₂ and Fe₂O₃ in the form of highly dispersed particles evenly distributed on the surface of the carrier. It has been shown that the use of CeO₂ and Fe₂O₃ stabilized in the SBA-15 structure makes it possible to increase the activity of Ag-containing catalysts in the CO oxidation reaction compared with the Ag/SBA-15 catalyst.

Keywords: Ag-containing catalysts, SBA-15, CeO₂, Fe₂O₃, CO oxidation, Pluronic-P123@SBA-15

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation, Grant № 23-73-10152.

For citation: Mikheeva, N.N., Mamontov, G.V. Ag-containing catalysts for CO oxidation based on CeO₂-Fe₂O₃@SBA-15. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 38, 132–142. doi: 10.17223/24135542/38/11

Введение

Рост и развитие промышленности неминуемо приводят к росту уровня загрязненности воздуха [1, 2]. Промышленные процессы, авиа- и наземный транспорт являются источниками выбросов в воздух монооксида углерода (CO, угарный газ), летучих органических соединений, дисперсной летучей сажи и т.д. [2, 3]. Будучи токсичным соединением, монооксид углерода негативно сказывается на состоянии окружающей среды [1]. Таким образом, снижение выбросов CO в воздух является актуальной проблемой. Одним из хорошо известных способов удаления CO является его каталитическое окисление с использованием гетерогенных катализаторов, в том числе Ag-содержащих катализаторов Ag/SiO₂ [4–6] как более доступных аналогов дорогостоящим катализаторам на основе металлов платиновой группы.

Активность нанесенного катализатора зависит от многих факторов, среди которых структура носителя, характер взаимодействия между активным компонентом и носителем, а также дисперсность активных компонентов. Как было показано ранее [7, 8], хороших результатов в реакции окисления CO можно добиться, используя в качестве носителя для Ag-содержащих катализаторов мезопористый диоксид кремния с упорядоченной структурой SBA-15 с нанесенным на его поверхность оксидом переходного металла. Наноструктурированный оксид кремния SBA-15 представляет практический и теоретический интерес в качестве носителя за счет пористой структуры с цилиндрическими порами диаметром 6–8 нм, которые могут быть использованы в качестве нанореакторов для стабилизации активных компонентов в высокодисперсном состоянии [9]. Кроме того, ранее было показано [10], что нанесение активных компонентов на полупродукт синтеза SBA-15, содержащий в пористом пространстве темплат Pluronic P123, позволяет повысить дисперсность активных компонентов. Использование оксидов переходных

металлов, таких как CeO_2 и Fe_2O_3 , позволит улучшить взаимодействие метал–носитель, что, в свою очередь, положительно скажется на катализических свойствах полученных систем.

Таким образом, целью настоящей работы стала разработка Ag-содержащих катализаторов окисления CO на основе $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ со стабилизованными в высокодисперсном состоянии активными компонентами.

Экспериментальная часть

SBA-15 был синтезирован темплатным методом синтеза, описанным в [10, 11], с использованием триблоксополимера Pluronic P123 в качестве темплата. Раствор триблоксополимера, соляной кислоты и тетраэтиксилана перемешивали при комнатной температуре в течение суток, затем автоклавировали при 100°C в течение 48 ч. Полученный образец отфильтровывали и просушивали при температуре 120°C. В результате был получен промежуточный продукт синтеза SBA-15, содержащий в пористом пространстве триблоксополимер (Pluronic@SBA-15). На полученный гибридный материал были нанесены оксиды церия и железа (8 мас. %) методом пропитки по влагоемкости с использованием водных растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Затем образцы прокаливали 6 ч при 500°C для выгорания органического темплата из структуры и разложения предшественников оксидов. В результате было получено четыре носителя: SBA-15, $\text{CeO}_2@\text{SBA-15}$, $\text{Ce}_1\text{Fe}_3@\text{SBA-15}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$.

На основе полученных носителей методом восстановительной пропитки были синтезированы Ag-содержащие катализаторы. Для этого носители восстанавливали в токе 10 об. % H_2/Ar при температуре 110°C, а затем методом пропитки по влагоемкости с использованием водного раствора AgNO_3 наносили серебро (2 мас. %). Полученные катализаторы сушили при температуре 65°C 16 ч и прокаливали при температуре 350°C 3 ч.

Удельная поверхность, пористость и распределение пор по размерам полученных систем были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе 3Flex (Micromeritics, США). Образцы были предварительно дегазированы в вакууме (200 или 80°C, 2 ч). Площадь поверхности и распределение пор по размерам были рассчитаны с использованием методов BET и BJH-Desorption соответственно. Вклад микропор в структуре образцов оценивали с использованием метода t-plot.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в диапазоне значений углов 2θ 10–80° с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ нм).

Особенности восстановления активных компонентов в синтезированных образцах исследовали методом температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2) на хемосорбционном анализаторе Autochem 2950 (Micromeritics, США). Диапазон температур составлял от –20 до 900°C. Использовалась смесь с содержанием 10 об. % H_2/Ar . Для улавливания паров воды в газовой смеси использовалась ловушка со смесью изопропанола и

жидкого азота при температуре -86°C . Скорость нагрева и расход газа составляли $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и $20 \text{ мл}/\text{мин}$ соответственно. Предварительную обработку воздухом ($20 \text{ мл}/\text{мин}$) проводили при температуре 500°C для образцов, не содержащих серебро, и 200°C для Ag-содержащих катализаторов с временем выдержки 20 мин.

Активность полученных катализаторов была исследована в реакции окисления CO. Эксперименты проводили в проточном кварцевом трубчатом U-образном реакторе в стационарном слое катализатора на анализаторе хемосорбции ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA), сопряженном с квадрупольным газовым массспектрометром UGA-300 (Stanford Research Systems, USA) для анализа конверсии CO и O₂ и выхода CO₂. Реакционную смесь состава $1\%\text{CO}/5\%\text{O}_2$ в гелии пропускали через слой катализатора (100 мг) со скоростью $30 \text{ мл}/\text{мин}$ при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, нагрев осуществлялся в диапазоне температур от -20 до 500°C . Перед экспериментом образцы подвергались предокислению в потоке воздуха при 500°C для образцов, не содержащих серебро, и 200°C для Ag-содержащих катализаторов в течение 20 мин.

Результаты и обсуждение

Текстурные характеристики полученных образцов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Как видно из рис. 1, *a*, полученные образцы характеризуются изотермой адсорбции–десорбции азота с петлей гистерезиса типа H1, характерного для материалов с упорядоченной структурой, в частности для оксида кремния типа SBA-15 [12]. Полученный SBA-15 характеризуется узким распределением пор по размерам в области $5\text{--}7 \text{ нм}$ (рис. 1, *b*), удельной поверхностью $702 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор $0,844 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 1). Нанесение оксидов церия и железа приводит к незначительному изменению изотермы адсорбции–десорбции, а также небольшому уменьшению значений удельной поверхности и объема пор. Это свидетельствует о равномерном распределении оксидов внутри пористой структуры SBA-15. Стоит отметить, что наиболее значительные изменения наблюдаются при нанесении только оксида церия, что может свидетельствовать о его формировании в виде более крупных частиц, чем в случае с образцами Ce₁Fe₃@SBA-15 и Fe₂O₃@SBA-15. Небольшой сдвиг распределения пор по размерам для модифицированных образцов в область больших размеров и соответствующее увеличение величины среднего размера пор с $5,62$ до $5,68\text{--}5,72 \text{ нм}$ может являться следствием меньшей усадки аморфной структуры диоксида кремния SBA-15 при прокалке за счет стабилизации соединениями церия и железа. При нанесении серебра также происходят незначительное изменение изотермы адсорбции–десорбции и уменьшение значений удельной поверхности и объема пор, что свидетельствует о равномерном распределении серебра внутри пористой структуры SBA-15. Незначительно снижается и вклад микропор (удельная поверхность микропор S_{micro} и объем микропор V_{micro} , см. табл. 1), что указывает, что часть серебра локализуется в микропорах образца или блокирует их.

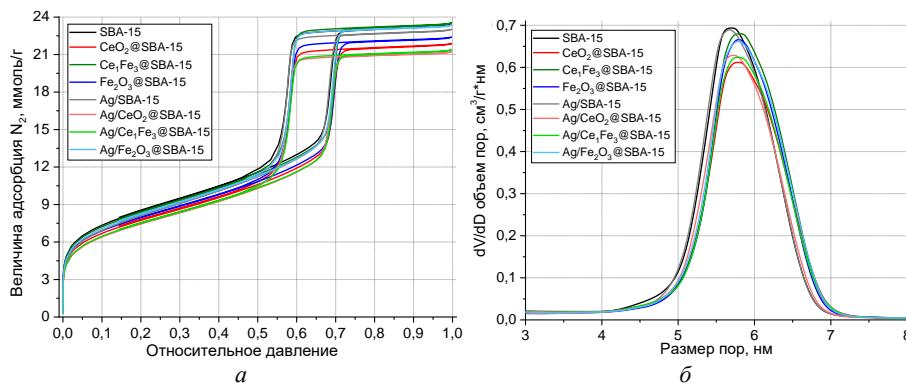


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и соответствующие распределения пор по размерам (б) для полученных образцов

Таблица 1

Текстурные характеристики полученных образцов

Образцы	S_{BET} , м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	D , нм	S_{micro} , м ² /г	V_{micro} , см ³ /г
SBA-15	702	0,844	5,62	143	0,049
CeO ₂ @SBA-15	623	0,772	5,70	121	0,043
Ce ₁ Fe ₃ @SBA-15	672	0,830	5,72	134	0,048
Fe ₂ O ₃ @SBA-15	641	0,789	5,71	133	0,048
Ag/SBA-15	657	0,825	5,59	104	0,033
Ag/CeO ₂ @SBA-15	602	0,759	5,64	101	0,034
Ag/Ce ₁ Fe ₃ @SBA-15	607	0,763	5,68	106	0,036
Ag/Fe ₂ O ₃ @SBA-15	664	0,829	5,71	120	0,041

На рис. 2 представлены рентгенограммы полученных образцов. Образцы характеризуются наличием широкого гало в области 15–35°, характерным для аморфного оксида кремния, и отсутствием ярко выраженных рефлексов, что указывает на стабилизацию активных компонентов в виде высокодисперсных частиц (менее 3 нм). Стоит отметить, что образцы CeO₂@SBA-15 и Ag/CeO₂@SBA-15 характеризуются наличием слабоинтенсивных рефлексов на 28,6, 47,2 и 56,3°, характерных для оксида церия. Приблизительное значение ОКР для кристаллитов CeO₂ в этих образцах составляет 2,8 нм.

Восстановительная способность полученных образцов была исследована методом ТПВ-Н₂. Как видно из профилей ТПВ-Н₂ (рис. 3), образец CeO₂@SBA-15 характеризуется пиком поглощения водорода в области 350–650°C. Для образцов схожего состава характерно наличие двойного пика поглощения водорода [13–15], сочетающего в себе поглощение водорода поверхностью (при температуре 300–700°C) и объемом (при температуре 650–900°C) частиц оксида церия. Однако в данном случае можно наблюдать одинарный пик поглощения водорода, что свидетельствует о распределении частиц оксида церия в высокодисперсном состоянии, т.е. практически весь оксид церия является поверхностным и легко восстанавливается.

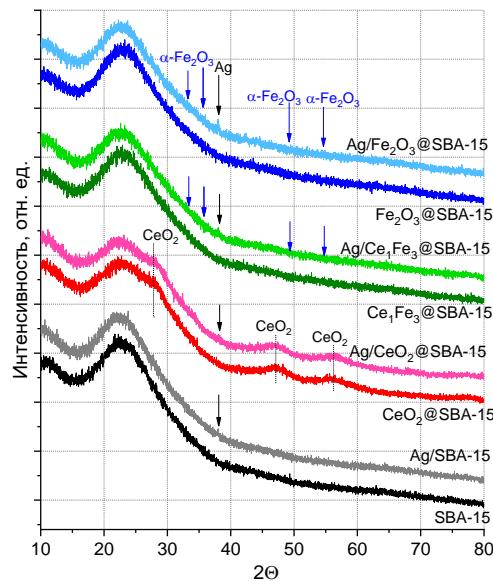


Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов

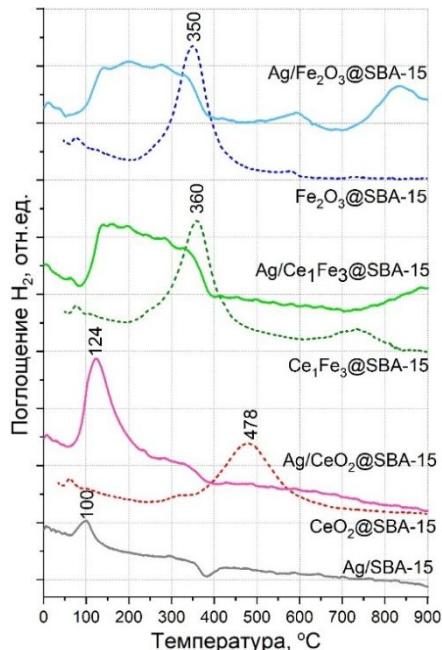


Рис. 3. Профили ТПВ-Н₂ для полученных образцов

Образец Fe₂O₃@SBA-15 характеризуется наличием пика поглощения водорода в температурном диапазоне 250–500°C, что может быть связано с восстановлением Fe₂O₃ до Fe₃O₄ или сразу до FeO за счет высокодисперсного

состояния [16–18]. Образец $\text{Ce}_1\text{Fe}_3@\text{SBA-15}$ характеризуется наличием двух пиков поглощения водорода при 250–450°C и низкоинтенсивным пиком поглощения водорода при температурах 650–800°C. Низкотемпературный пик поглощения водорода, предположительно, связан с совместным восстановлением оксидов церия и железа (III); поскольку восстановление происходит при более низких температурах, чем в случае образца $\text{CeO}_2@\text{SBA-15}$, можно говорить о взаимодействии оксидов церия и железа на поверхности SBA-15. Более высокотемпературный пик поглощения водорода может быть связан с восстановлением Fe_3O_4 , прочно связанного с поверхностью SBA-15 за счет связи $\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$ до Fe или Fe^{2+} с образованием Fe_2SiO_4 и, предположительно, катализируемого оксидом церия [16–19].

Катализатор $\text{Ag}/\text{SBA-15}$ характеризуется слабоинтенсивным пиком поглощения водорода в области 50–150°C с максимумом при температуре 100°C, связанным с восстановлением дисперсных AgOx форм. Количество поглощенного водорода составляет 18 мкмоль/г (табл. 2). Добавление серебра к полученным Ce- и Fe-содержащим образцам приводит к смещению пиков восстановления в низкотемпературную область, а также к увеличению количества поглощенного водорода (см. табл. 2). Совместное восстановление окисленных форм серебра и нанесенных оксидов свидетельствует о взаимодействии серебра с оксидами церия и железа.

Таблица 2

Количество поглощенного в ТПВ-Н₂ водорода для полученных образцов

Образцы	Поглощение Н ₂ , мкмоль/г
$\text{CeO}_2@\text{SBA-15}$	144
$\text{Ce}_1\text{Fe}_3@\text{SBA-15}$	154
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$	183
$\text{Ag}/\text{SBA-15}$	18
$\text{Ag}/\text{CeO}_2@\text{SBA-15}$	209
$\text{Ag}/\text{Ce}_1\text{Fe}_3@\text{SBA-15}$	272
$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$	267

Каталитические свойства полученных систем были исследованы в реакции окисления CO (рис. 4, табл. 3). Как видно из рис. 4, образец $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ характеризуется низкой каталитической активностью: окисление CO на этом образце начинается при температуре выше 400°C, а 50 и 100%-ная конверсия в выбранном температурном интервале не достигается. Для образцов $\text{CeO}_2@\text{SBA-15}$ и $\text{Ce}_1\text{Fe}_3@\text{SBA-15}$ характерно начало реакции окисления CO при температуре выше 320 и 280°C соответственно. Полная конверсия CO для этих образцов достигается при 450–500°C.

При нанесении серебра наблюдается значительное улучшение каталитических свойств. Для всех Ag-содержащих образцов характерно начало реакции при температуре ниже 100°C и достижение 100%-ной конверсии при температуре ниже 300°C. Также для этих образцов характерно значение энергии активации реакции в интервале 36–50 кДж/моль. Наибольшую активность проявил образец $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$, при использовании которого

50 и 98%-ная конверсия достигается при температурах 161 и 257°C соответственно.

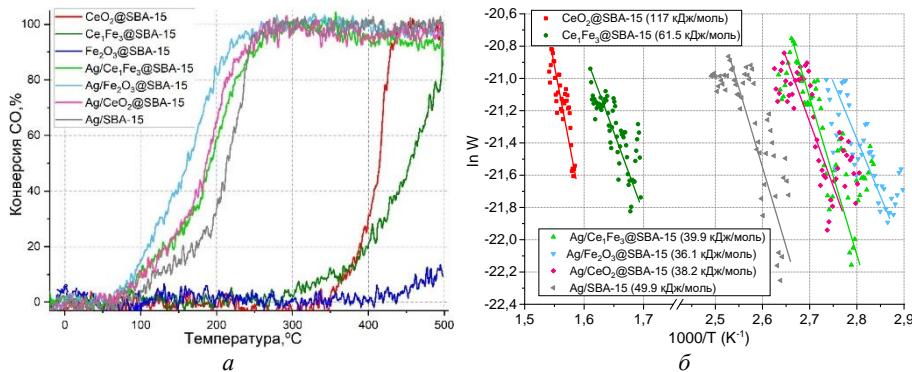


Рис. 4. Каталитические свойства полученных образцов в реакции окисления CO (а) и спрямление скорости окисления CO в координатах Аррениуса для нахождения энергии активации реакции (б)

Таблица 3

Каталитические свойства полученных образцов

Образец	T _{50%} , °C	T _{98%} , °C	E _a , кДж/моль
CeO ₂ @SBA-15	414	442	117
Ce ₁ Fe ₃ @SBA-15	454	498	61,5
Ag/SBA-15	213	264	49,9
Ag/CeO ₂ @SBA-15	186	259	38,2
Ag/Ce ₁ Fe ₃ @SBA-15	191	278	39,9
Ag/Fe ₂ O ₃ @SBA-15	161	257	36,1

Выводы

Таким образом, показано, что использование подхода по нанесению активных компонентов на полуупродукт синтеза SBA-15 позволяет стабилизировать оксиды железа и церия в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределенных в пористом пространстве SBA-15. Такое распределение оксидов достигается за счет использования гибридного материала Pluronic-P123@SBA-15, в котором блок-сополимер полизтиленгликоля и полипропиленгликоля Pluronic-P123, находящийся внутри пор SBA-15, стабилизирует предшественники оксидов и способствует образованию очень мелких частиц оксидов. Нанесение серебра на полученные системы приводит к изменению их окислительно-восстановительных свойств, в частности к смещению пиков поглощения водорода в более низкотемпературную область и увеличению количества поглощенного водорода за счет взаимодействия серебра с оксидами железа и церия. Взаимодействие серебра и оксидов приводит к значительному снижению температуры окисления CO и энергии активации реакции по сравнению с носителями без серебра и катализатором Ag/SBA-15.

Список источников

1. Soliman N.K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8 (2). P. 2395–2407.
2. Lu Z. et al. Insight into the degradation mechanism of mixed VOCs oxidation over Pd/UiO-66 (Ce) catalysts: Combination of operando spectroscopy and theoretical calculation // Separation and Purification Technology. 2025. Vol. 354. Art. 129443.
3. Chen W. et al. CO oxidation over CuOx/TiO₂ catalyst: The importance of oxygen vacancies and Cu⁺ species // Applied Surface Science. 2023. Vol. 618. Art. 156539.
4. Zhang X. et al. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts // Separation and Purification Technology. 2010. Vol. 72 (3). P. 395–400.
5. Alimunnisa J., Ravichandran K., Meena K.S. Synthesis and characterization of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications // Journal of Molecular Liquids. 2017. Vol. 231. P. 281–287.
6. Dutov V.V. et al. Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: Effect of OH/Ag ratio // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. Vol. 221. P. 598–609.
7. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Larichev Y.V., Mamontov G.V. Toluene abatement on Ag-CeO₂/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria // Materials Today Chemistry. 2021. Vol. 21. P. 100530(1)–100530(9). doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100530
8. Мухеева Н.Н., Мамонтов Г.В. Влияние соотношения SiOH/Ag на каталитическую активность Ag/SBA-15 катализаторов в реакции окисления CO // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2021. № 22. С. 6–16. doi: 10.17223/24135542/22/1
9. Verma P. et al. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications // Nanoscale. 2020. Vol. 12 (21). P. 11333–11363.
10. Taratayko A., Mikheeva N., Mamontov G., Larichev Yu. et al. Ag-CeO₂/SBA-15 composite prepared from Pluronic P123@SBA-15 hybrid as catalyst for room-temperature reduction of 4-nitrophenol // Catalysis Today. 2021. Vol. 375. P. 576–584. doi: 10.1016/j.cattod.2020.05.001
11. Zhao D. et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // Journal of the American Chemical Society. 1998. Vol. 120 (24). P. 6024–6036.
12. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. Vol. 87 (9–10). P. 1051–1069.
13. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Mamontov G.V. Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. Vol. 277. P. 10–16.
14. Yao H.C., Yao Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage // Journal of Catalysis. 1984. Vol. 86 (2). P. 254–265.
15. Zhu H. et al. Pd/CeO₂–TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents // Journal of Catalysis. 2004. Vol. 225 (2). P. 267–277.
16. Liang M., Kang W., Xie K. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique // Journal of Natural Gas Chemistry. 2009. Vol. 18 (1). P. 110–113.
17. Li K. et al. Modification of CeO₂ on the redox property of Fe₂O₃ // Materials Letters. 2013. Vol. 93. P. 129–132.
18. Nadar A. et al. Nanostructured Fe₂O₃ dispersed on SiO₂ as catalyst for high temperature sulfuric acid decomposition – Structural and morphological modifications on catalytic use and relevance of Fe₂O₃–SiO₂ interactions // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. Vol. 217. P. 154–168.
19. Promtongkaew A. et al. Controlling the Fe₂O₃–SiO₂ interaction: The effect on the H₂S selective catalytic oxidation and catalyst deactivation // Environmental Research. 2022. Vol. 215. Art. 114354.

References

1. Soliman N.K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8 (2). P. 2395–2407.
2. Lu Z. et al. Insight into the degradation mechanism of mixed VOCs oxidation over Pd/UiO-66 (Ce) catalysts: Combination of operando spectroscopy and theoretical calculation. *Separation and Purification Technology*. 2025. Vol. 354. Art. 129443.
3. Chen W. et al. CO oxidation over CuOx/TiO₂ catalyst: The importance of oxygen vacancies and Cu⁺ species. *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 618. Art. 156539.
4. Zhang X. et al. Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts. *Separation and Purification Technology*. 2010. Vol. 72 (3). P. 395–400.
5. Alimunnisa J., Ravichandran K., Meena K.S. Synthesis and characterization of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications. *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 231. P. 281–287.
6. Dutov V.V. et al. Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO₂ catalysts: Effect of OH/Ag ratio. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 221. P. 598–609.
7. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Larichev Y.V., Mamontov G.V. Toluene abatement on Ag-CeO₂/SBA-15 catalysts: synergistic effect of silver and ceria. *Materials Today Chemistry*. 2021. Vol. 21. P. 100530(1)–100530(9). doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100530
8. Mixeeva N.N., Mamontov G.V. Vliyanie sootnosheniya SiOH/Ag na kataliticheskuyu aktivnost' Ag/SBA-15 katalizatorov v reakcii okisleniya SO [The influence of the SiOH/Ag ratio on the catalytic activity of Ag/SBA-15 catalysts in the CO oxidation] // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Ximiya. 2021. № 22. P. 6–16. doi: 10.17223/24135542/22/1
9. Verma P. et al. Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications. *Nanoscale*. 2020. Vol. 12 (21). P. 11333–11363.
10. Taratayko A., Mikheeva N., Mamontov G., Larichev Yu. et al. Ag-CeO₂/SBA-15 composite prepared from Pluronic P123@SBA-15 hybrid as catalyst for room-temperature reduction of 4-nitrophenol. *Catalysis Today*. 2021. Vol. 375. P. 576–584. doi: 10.1016/j.cattod.2020.05.001
11. Zhao D. et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120 (24). P. 6024–6036.
12. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87 (9–10). P. 1051–1069.
13. Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Mamontov G.V. Synthesis of ceria nanoparticles in pores of SBA-15: Pore size effect and influence of citric acid addition. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 277. P. 10–16.
14. Yao H.C., Yao Y.F.Y. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *Journal of Catalysis*. 1984. Vol. 86 (2). P. 254–265.
15. Zhu H. et al. Pd/CeO₂–TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents. *Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 225 (2). P. 267–277.
16. Liang M., Kang W., Xie K. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2009. Vol. 18 (1). P. 110–113.
17. Li K. et al. Modification of CeO₂ on the redox property of Fe₂O₃. *Materials Letters*. 2013. Vol. 93. P. 129–132.
18. Nadar A. et al. Nanostructured Fe₂O₃ dispersed on SiO₂ as catalyst for high temperature sulfuric acid decomposition – Structural and morphological modifications on catalytic use and relevance of Fe₂O₃–SiO₂ interactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. Vol. 217. P. 154–168.
19. Promtongkaew A. et al. Controlling the Fe₂O₃–SiO₂ interaction: The effect on the H₂S selective catalytic oxidation and catalyst deactivation. *Environmental Research*. 2022. Vol. 215. Art. 114354.

Сведения об авторах:

Михеева Наталья Николаевна – младший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: natlity93@yandex.ru

Мамонтов Григорий Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: grigoriy.mamontov@mail.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Mikheeva Natalia N. – Junior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: natlity93@yandex.ru

Mamontov Grigory V. – PhD in Chemistry, Senior Researcher, Associate Professor, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: grigoriy.mamontov@mail.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 05.05.2025; принята к публикации 29.09.2025
The article was submitted 05.05.2025; accepted for publication 29.09.2025*