ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2026. Т. 62, № 2

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2026. Т. 62, № 2

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 390 от 18.05.2009

Журнал входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в международную базу данных Scopus и базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)

Главный редактор

Алексей Валентинович Труханов –
Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия

А. В. Бильдюкевич (заместитель главного редактора) – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Н. П. Крутько (заместитель главного редактора) – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Н. И. Минич (ведущий редактор журнала) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. В. Артемьев – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

М. А. Богдасаров – Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь
А. И. Иванец – Министр образования Республики Беларусь, Минск, Беларусь
С. В. Какарека – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. А. Левицкий – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
С. А. Усанов – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. В. Янцевич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Р е д а к ц и о н н ы й с о в е т

Ахмад Хоссейни-Бандегхараи – Семнанский университет, Семнан, Исламская Республика Иран
Мика Силланпаа – Йоханнесбургский университет, Йоханнесбург, Южно-Африканская Республика
В. Н. Пармон – Сибирское отделение Российской академии наук, Россия
В. Я. Прушак – общество с ограниченной ответственностью «Машиностроительная корпорация» – управляющая компания Холдинга ИПР, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Беларусь
Чжао Лян – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Сайт: vestichem.belnauka.by

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2026. Т. 62, № 2.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Н. И. Минич*
Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 06.05.2026. Выход в свет 27.05.2026. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 44 экз. Заказ 88.
Цена: индивидуальная подписка – 15,86 р., ведомственная подписка – 35,17 р.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2026

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2026, vol. 62, no. 2

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus in the State Registry of Mass Media, reg. no. 390

The Journal is included in the List of Journals for Publication of the Results of Dissertation Research in the Republic of Belarus, of the international Scopus Database and in the Database of Russian Scientific Citation Index (RSCI)

E d i t o r-i n - C h i e f

Aleksey V. Trukhanov –
Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l b o a r d

Alexandr V. Bildyukevich (Associate Editor-in-Chief) – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Nikolay P. Krutko (Associate Editor-in-Chief) – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Natallia I. Minich (Lead Editor) – Publishing House "Belaruskaya Navuka", Minsk, Belarus
Vladimir E. Agabekov – Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Mikhail V. Artemyev – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Maksim A. Bogdasarov – Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus
Andrei I. Ivanets – Ministry of Education of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
Sergey V. Kakareka – Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Elena N. Kalinichenko – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir A. Khripach – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Anatoly I. Kulak – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir G. Levashkevich – Department of Chemistry and Earth Science of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Ivan A. Levitsky – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus

Vladimir I. Potkin – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Dmitry V. Sviridov – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Sergey A. Usanov – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Aleksey V. Yantsevich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l C o u n c i l

Ahmad Hosseini-Bandegharaei – Semnan University, Semnan, Islamic Republic of Iran
Mika Sillanpää – University of Johannesburg, Johannesburg, Republic of South Africa
Valentin N. Parmon – Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation
Victor Ya. Prushak – Machine-Building Corporation LLC – the management company of the IPR Holding, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
Zhao Liang – Henan Academy of Sciences, Henan, China

Address of the Editorial Office:
1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: + 375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Website: vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2026, vol. 62, no. 2.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *N. I. Minich*
Computer imposition *L. I. Kudzerko*

It is sent of the press 06.05.2026. Appearance 27.05.2026. Format 60×84 1/8. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 44 copies. Order 88.
Price: individual subscription – 15,86 byn., departmental subscription – 35,17 byn.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka".
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions no. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press no. 02330/455 dated December 30, 2013.
Address: F. Scorina Str., 40, 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2026

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Каранкевич Е. Г., Маркович М. М., Найденов В. Э., Куваева З. И. Аргинина никотинаты: получение и свойства 95

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Поткина Т. Н., Шевчук В. В. Адсорбция бициклических поверхностно-активных веществ на границе раздела вода–воздух 107

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Громыко С. Н., Агабалаев А. А., Заяц М. Ф., Лещёв С. М. Идентификация моторных масел с использованием биомаркеров методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием 114

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Дикусар Е. А., Акишина Е. А., Маргун Е. Н., Жуковская Н. А., Колесник И. А., Ковальская С. С., Поткин В. И. Сложные эфиры пиколиновой кислоты с гидроксибензальдегидами и их иминопроизводные..... 124

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Киселева Е. П., Михайлопуло К. И., Свиридов О. В. Конструкция и аналитические характеристики новой иммуноферментной системы для обнаружения *Listeria monocytogenes* в молоке 132

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Николайчук В. В., Куликовская В. И., Ду Ван Конг. Интерполиэлектролитные комплексы нанокомпозита хитозан-серебро с пектином и его производными и пористые материалы на их основе 142

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Алламуратова А. Ж., Эркаев А. У., Реймов А. М., Казахбаев С. А., Дормешкин О. Б. Исследование процесса получения сложных органоминеральных удобрений на основе гуминсодержащего суперфосфата с добавками азотных и калийных солей 155

Гречуха С. П., Павлюкевич Ю. Г., Папко Л. Ф., Трусова Е. Е., Кравчук А. П. Влияние гранулометрического состава кварцевого песка на процессы стеклообразования в технологии листового стекла 166

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Karankevich E. G., Markovich M. M., Naidenov V. E., Kuvaeva Z. I. Arginine nicotinates: preparation and properties 95

COLLOIDAL CHEMISTRY

Potkina T. N., Shevchuk V. V. Adsorption of bicyclic surfactants at the water–air interface 107

ANALYTICAL CHEMISTRY

Hramyka S. N., Ahabalayeu A. A., Zayats M. F., Leshchev S. M. Identification of engine oils using biomarkers by gas chromatography with mass spectrometric detection 114

ORGANIC CHEMISTRY

Dikusar E. A., Akishina E. A., Margun E. N., Zhukovskaya N. A., Kolesnik I. A., Koval'skaya S. S., Potkin V. I. Picolinic esters with hydroxybenzaldehydes and their imine derivatives 124

BIOORGANIC CHEMISTRY

Kiseleva E. P., Mikhailopulo K. I., Sviridov O. V. Design and analytical characteristics of a new enzyme-linked immunosorbent assay system for the detection of *Listeria monocytogenes* in milk 132

POLYMER CHEMISTRY

Nikalaichuk V. V., Kulikouskaya V. I., Do Van Cong. Interpolyelectrolyte complexes of chitosan-silver nanocomposite with pectin and its derivatives and porous materials based on them 142

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Allamuratova A. Zh., Erkaev A. U., Reymov A. M., Kazakbaev S. A., Dormeshkin O. B. Study of the process of producing complex organomineral fertilizers based on humin-containing superphosphate with additions of nitrogen and potassium salts 155

Grechuha S. P., Pavlyukevich Y. G., Papko L. F., Trusova E. E., Kravchuk A. P. Influence of the granulometric composition of silica sand on the glass formation process in flat glass technology 166

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 544.03;54.05
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-95-106

Поступила в редакцию 15.07.2025
Received 15.07.2025

Е. Г. Каранкевич, М. М. Маркович, В. Э. Найденов, З. И. Куваева

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

АРГИНИНА НИКОТИНАТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Аннотация. Получены и охарактеризованы новые производные аргинина и никотиновой кислоты с эссенциальными элементами – цинком и магнием. Разработан способ получения аргинина никотината со степенью чистоты 99,80 % и выходом 88,00 %, получены его ИК-, ЯМР-спектроскопические характеристики. Разработан способ получения цинк- и магний-производных аргинина никотината. На основании ЯМР- и ИК-спектров подтверждена структура полученных соединений. С использованием элементного анализа и комплексонометрического титрования установлен состав исследуемых образцов. Содержание целевого компонента составило для цинк аргининникотината – 92,64 ± 0,32 %, для магний аргининникотината – 85,12 ± 0,81 %.

Ключевые слова: биологически активные вещества, аргинина никотинат, цинк аргининникотинат, магний аргининникотинат

Для цитирования. Аргинина никотинаты: получение и свойства / Е. Г. Каранкевич, М. М. Маркович, В. Э. Найденов, З. И. Куваева // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 2. – С. 95–106. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-95-106

E. G. Karankevich, M. M. Markovich, V. E. Naidenov, Z. I. Kuvaeva

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ARGININE NICOTINATES: PREPARATION AND PROPERTIES

Abstract. New derivatives of arginine and nicotinic acid with essential elements zinc and magnesium were obtained and characterized. A method for producing arginine nicotinate with a purity of 99.80 % and a yield of 88.00 % has been developed, and its IR and NMR spectroscopic characteristics have been obtained. A method for obtaining zinc and magnesium derivatives of arginine nicotinate has been developed. Based on NMR and IR spectra, the structure of the obtained compounds was confirmed. The composition of the obtained samples was determined using elemental analysis and complexometric titration. The content of the target component for zinc arginine nicotinate was 92.64 ± 0.32 %, and for magnesium arginine nicotinate – 85.12 ± 0.81 %.

Keywords: biologically active substances, arginine nicotinate, zinc arginine nicotinate, magnesium arginine nicotinate

For citation. Karankevich E. G., Markovich M. M., Naidenov V. E., Kuvaeva Z. I. Arginine nicotinates: preparation and properties. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 2, pp. 95–106 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-95-106

Введение. В настоящее время все больше внимания исследователей привлекает получение лекарственных препаратов и биологически активных веществ на основе соединений, которые обеспечивают нормальное функционирование организма, участвуют в протекании разнообразных биохимических процессов. Аминокислоты и витаминоподобные вещества в этом плане являются уникальными объектами изучения. Введение дополнительных функциональных фрагментов позволяет расширить спектр биологической активности соединений либо усилить их действие. В настоящей работе объектами исследования были выбраны аминокислота L-аргинин и никотиновая кислота, имеющие доказанную биологическую активность. Аргинин (α-амино-δ-гуанидино валериановая кислота), являясь основным донатором NO в организме человека, активно участвует в функционировании сердечно-сосудистой [1–3], эндокринной [4], иммунной систем [5], ускоряет восстановление соединительной ткани, скорость заживления ран [6, 7]. Нико-

тиновая кислота стимулирует кислородный обмен в тканях [8], улучшая их восстановление, расширяет сосуды, ускоряет метаболизм организма [9], способствует репарации тканей [10]. Никотиновая кислота как фармакологически активная субстанция обладает нейротропной, вазокардиотропной и гепатопротекторной активностью.

Потенциал биологической активности L-аргинина и никотиновой кислоты в основном направлен на улучшение работы сердечно-сосудистой системы организма, поэтому их комбинация целесообразна и может привести к усилению фармакологических эффектов друг друга либо расширению терапевтического потенциала действия. Возможность усиления композиции за счет введения других эссенциальных микроэлементов, необходимых для нормального функционирования сердечно-сосудистой системы и организма в целом, также будет являться объектом данного исследования.

Цель настоящей работы – разработка методов получения и изучение физико-химических свойств новых производных аргинина и никотиновой кислоты, пригодных для разработки биологически активных добавок и лекарственных препаратов на их основе.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования были использованы аминокислота L-аргинин (степень чистоты 99,80 %), никотиновая кислота (степень чистоты 99,70 %) производства Sigma-Aldrich.

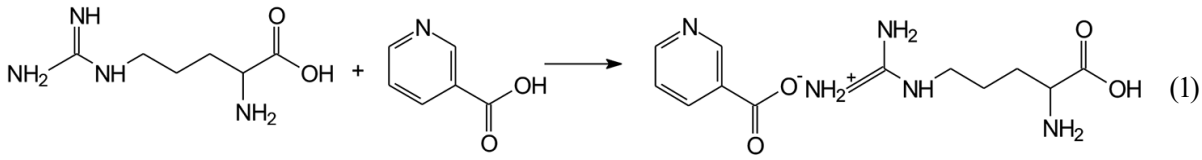
В качестве источников микроэлементов магния и цинка были использованы их оксиды: оксид цинка марки «х. ч.» (содержание ZnO – 99,90 %, ГОСТ 10262-73), оксид магния марки «ч. д. а.» (содержание MgO – 99,20 %, ГОСТ 4526-75).

Спектры ЯМР (^{1}H, ^{13}C и DEPT) записывали на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 (Bruker, Германия) с рабочими частотами на ядрах ^{1}H – 500 МГц, ^{13}C – 125 МГц. В качестве растворителя использовали D_2O или CD_3OD, химические сдвиги протонов измеряли по шкале δ относительно сигнала трет-бутилового спирта 1,24 м. д.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрофотометре Protege 460 фирмы Nicolet (США). Для записи спектров образцы растирали в вибромельнице с предварительно высушенным KBr и прессовали в диски. ИК-спектры записывали в диапазоне 400–4 000 см$^{-1}$, спектральное разрешение – 4 см$^{-1}$. Накопление на спектр – 32 скана.

Элементный анализ выполняли на CHNOS-элементном анализаторе varioMICRO фирмы Elementar Analysensysteme GmbH. Навеску вещества взвешивали с точностью до 0,000001 г на весах Mettler Toledo. Анализ выполняли в трех последовательностях. Температуру плавления определяли с использованием столика Бетиуса, откалиброванного по стандартным веществам.

Результаты и их обсуждение. Возможность получения производного аргинина никотината протестирована потенциометрическим титрованием: 5 мл 0,1М раствора аргинина титровали 0,1 М раствором никотиновой кислоты. Полученные данные приведены на рис. 1. Характер кривой потенциометрического титрования свидетельствует об эквимольном взаимодействии по одной из аминогрупп аргинина. Вероятнее всего, взаимодействие проходит с участием наиболее реакционноспособной гуанидиновой группы аргинина в соответствии с приведенной схемой (1).



(1)

Согласно полученным данным (см. рис. 1) взаимодействие аргинина и никотиновой кислоты протекает в области нейтральных значений pH реакционной среды.

Нами были подобраны условия получения аргинина никотината (ArgNic), его выделения из реакционной среды и перекристаллизации. Синтез проводили следующим образом: к суспензии 3,48 г (0,02 моль) L-аргинина в 5,5 мл воды при перемешивании и нагревании (60 °С) добавляли порциями никотиновую кислоту в количестве 2,46 г (0,02 моль), продолжая перемешивание смеси в течение 2 ч. Выпавший после концентрирования раствора осадок промывали охлажденным этанолом и высушивали при температуре не выше 50 °С до постоянной массы. Полученный аргинина никотинат – порошок белого цвета с температурой плавления 114–117 °С. Выход соста-

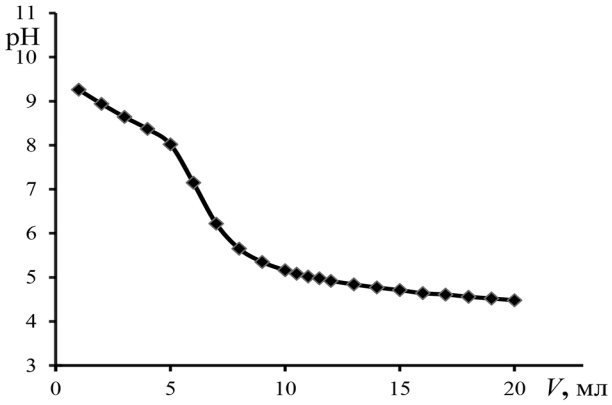


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования 0,1 М раствора L-аргинина 0,1 М раствором никотиновой кислоты

Fig. 1. Potentiometric titration curve of 0.1 M L-arginine solution with 0.1 M nicotinic acid solution

вил 88,00 %. Данные элементного анализа полученного соединения подтвердили предполагаемую формулу ArgNic.

Найдено, %: C 47,44; H 6,60; N 22,61. $C_{12}H_{19}N_5O_4$.

Вычислено, %: C 48,48; H 6,40; N 23,57. *M* 297,11.

Структура полученного соединения подтверждена спектроскопически с использованием ИК- и ЯМР-методов.

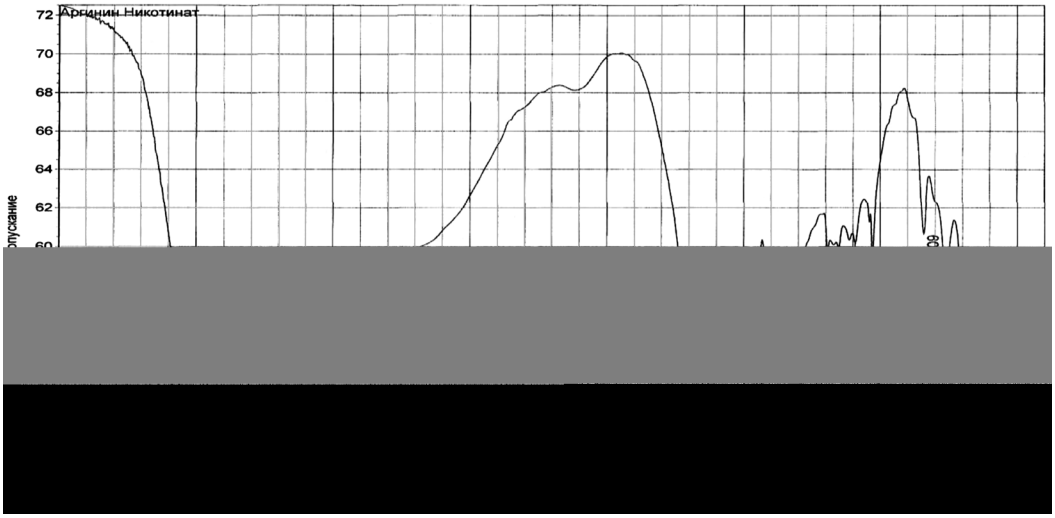
На рис. 2 приведены ИК-спектры полученного аргинина никотината (рис. 2, *a*) и исходных соединений L-Arg (рис. 2, *b*) и никотиновой кислоты (рис. 2, *c*), которые существенно отличаются от полученного продукта взаимодействия.

На рис. 2, *a* наблюдаемое уширение полосы на ИК-спектре аргинина никотината при 3 417 $см^{-1}$ свидетельствует о взаимодействии по гуанидиновой группе и относится к валентным колебаниям связи N-H гуанидиновой группы аргинина [11, 12]. Полосу при 2 923 $см^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям аминогруппы (νNH_2) аргинина. Пик при 1 633 $см^{-1}$ отражает валентные колебания связи C-N в составе гуанидиновой группы. Проявление колебаний связи C=O карбоксильной группы может проявляться при 1 551$см^{-1}$ ($\nu COOH$). Полоса при 1 382 $см^{-1}$ может относится к деформационным колебаниям группы CH_2-NH в составе гуанидиновой группы аргинина, обусловленным взаимодействием с карбоксильной группой никотиновой кислоты. Валентные колебания C-N связи гуанидиновой группы проявляются на ИК-спектре при 1 192 $см^{-1}$ и имеют характерные расщепления, свидетельствующие о взаимодействии.

При рассмотрении указанных областей спектра исходного аргинина (см. рис. 2, *b*) видно проявление колебаний связей гуанидиновой группы в виде трех минимумов пропускания при 3 360, 3 303 и 3 064 $см^{-1}$. Колебания связей аминогруппы проявляются при 2 943 и 2 861 $см^{-1}$. Полосы поглощения при 1 724, 1 677 и 1 623 $см^{-1}$ свидетельствуют о присутствии свободной аминогруппы и ионизованной карбоксильной группы [13, 14]. При 1 556 $см^{-1}$ проявляются колебания связи C=O карбоксильной группы.

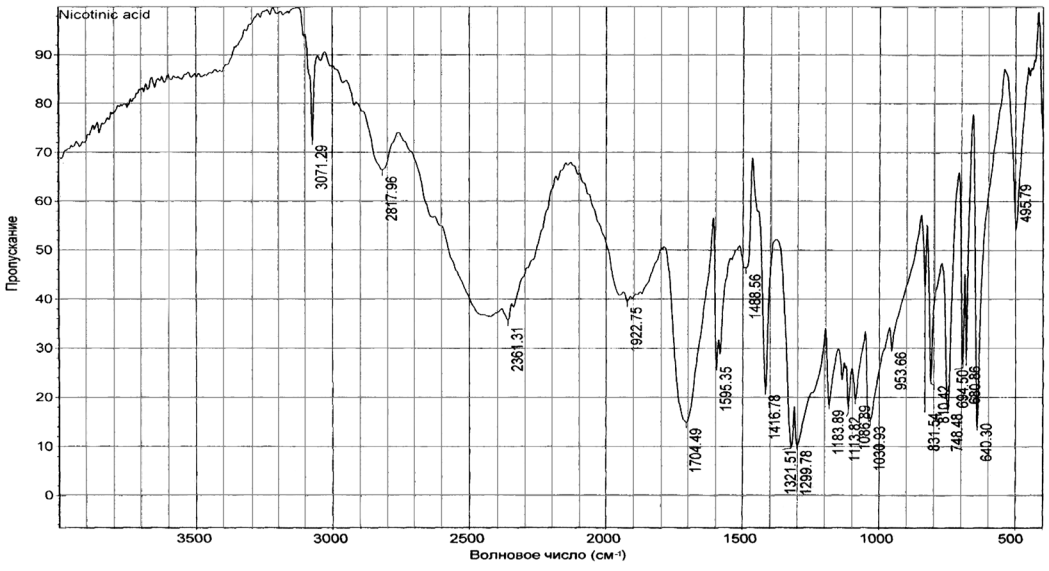
Сравнивая полученные ИК-спектры аргинина никотината с исходной никотиновой кислотой, можно отметить, что поглощение при 1 704 $см^{-1}$ на ИК-спектре никотиновой кислоты (см. рис. 2, *c*) является проявлением колебаний неионизованной C=O группы никотиновой кислоты. Интенсивные полосы при 1 417 и 1 595 $см^{-1}$ относятся к колебаниям связей C=N и C=C пиридинового кольца [15]. Имеются сведения [16], что взаимодействия по карбоксильной группе никотиновой кислоты приводят к появлению полос при 1 551 и 1 382 $см^{-1}$, свидетельствующих об изменении валентных колебаний связей C=O и O-H карбоксильных групп никотиновой кислоты, поэтому проявление указанных полос в спектре аргинина никотината можно рассматривать как свидетельство взаимодействия карбоксильной группы никотиновой кислоты с гуанидиновой группой аргинина.

ЯМР-спектры: химические сдвиги сигналов и их интегральные интенсивности на спектрах ЯМР (^1H, ^{13}C и DEPT) свидетельствуют о том, что в растворе присутствует индивидуальное соединение, соответствующее приведенной выше структуре L-аргинина никотината. Отнесение



a

b



c

Рис. 2. ИК-спектры: *a* – аргинина никотината; *b* – L-аргинин; *c* – никотиновая кислота

Fig. 2. IR-spectrum: *a* – arginine nicotinate; *b* – L-arginine; *c* – nicotinic acid

линий ^{1}H-спектра: 4,85 м. д. – H_2O в растворителе, 3,79 м. д. – триплет сигнала CH-группы аргинина в молекуле аргинина никотинат, сигналы CH_2-группы аргининовой части проявляются в виде триплета при 3,19 м. д. и мультиплетных сигналов в области δ 1,64–1,72 м. д. и 1,90–1,92 м. д. Эквивалентные протоны CH-групп аниона никотиновой кислоты – дублет при δ 8,94 м. д.; дублет дублетов при δ 8,60–8,61 м. д., дублет триплетов при δ 8,27–8,30 м. д.; дублет дублетов в области δ 7,53–7,56 м. д.

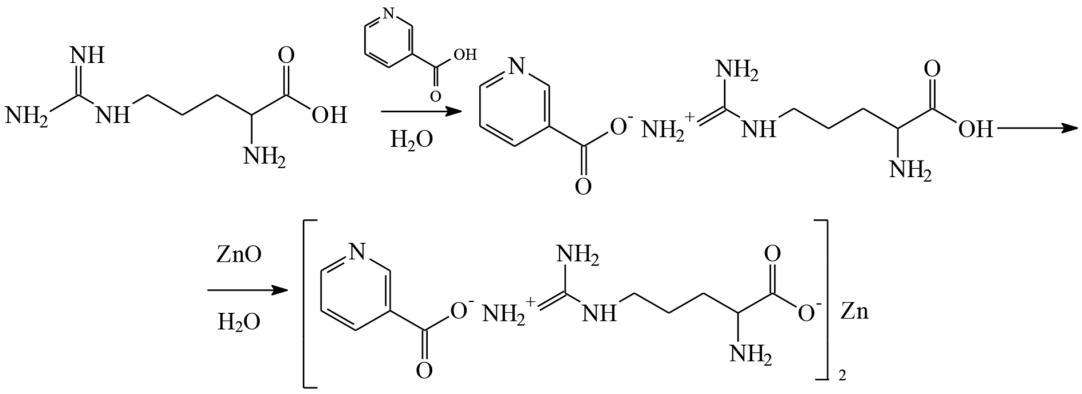
ЯМР ^{13}C-спектр: карбоксильные группы аниона никотиновой кислоты и фрагмента аргинина проявляются при δ 174,98 и 173,30 м. д.; сигналы углеродных атомов аниона никотиновой кислоты – при 150,41, 149,11, 138,97 и 124,82 м. д. (CH-группы); четвертичные атомы углерода остатка никотиновой кислоты – при δ 133,22 м. д., углеродные сигналы аргининовой части – при 157,31 м. д. (четвертичные C-атомы), 54,97, 41,13, 28,21 и 24,54 м. д. – C-атомы метиновой и метиленовых групп соответственно.

Спектр, записанный с использованием импульсной последовательности DEPT, подтверждает отнесение линий – сигнал CH-группы инвертирован вверх, CH_2-групп – вниз; четвертичные (апротонные) C-атомы в данном случае не проявляются. Спектры индивидуальных соединений L-аргинина и никотиновой кислоты, записанные в аналогичных условиях, характеризуются отличающимися от приведенных выше химическими сдвигами.

С целью расширения спектра биологической активности соединения ArgNic нами были получены его производные с цинком и магнием, которые являются эссенциальными элементами.

Цинк принимает активное участие в синтезе многих гормонов, играет важную роль в репарации тканей, заживлении язв, нормализует иммунную систему организма [17]. Магний активно участвует в функционировании сердечно-сосудистой системы. Установлено [18], что достаточное поступление магния в организм человека, например воды с повышенным содержанием Mg, снижает смертность от инфаркта миокарда на 19 %. Необходимый уровень магния и цинка в организме снижается при стрессах, недостаточном поступлении с пищей и при приеме некоторых групп лекарственных препаратов, поэтому целесообразным является разработка новых биологически активных веществ, содержащих указанные элементы. Сочетание их с биологически активными веществами, имеющими подобную биологическую активность, возможно, позволит увеличить их биодоступность и эффективность.

Синтез аргинина никотината цинка ($Zn(ArgNic)_2$) проводили в водной среде. В суспензию 6,96 г (0,04 моль) L-Arg в 10 мл воды при перемешивании и нагревании (60 °C) добавляли порциями никотиновую кислоту в количестве 4,92 г (0,04 моль), продолжая перемешивание смеси в течение 2 ч. К полученному раствору порциями при перемешивании был добавлен оксид цинка в количестве 1,63 г (0,02 моль). Протекание реакции контролировали по мере убыли осадка ZnO в реакционной смеси. Последняя порция ZnO не растворилась. Реакционную смесь отфильтровали. Весовым методом было установлено, что в реакцию вступило 0,01848 моль ZnO, что составило 92,42 % от расчетного количества. Фильтрат сконцентрирован упариванием. Полученный продукт (ANZn) высушили при температуре не выше 60 °C до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу при давлении 0,1 МПа. Выход продукта ANZn составил 98,70 ± 0,40 % (среднее из трех экспериментов). Температура плавления продукта 142–150 °C. Схема синтеза (2) приведена ниже:



(2)

На основании проведенных анализов элементного состава полученных трех экспериментальных образцов безводного продукта был установлен его состав (мас.%): $Zn(ArgNic)_2$ – 92,64 ± 0,32 и ArgNic – 7,36 ± 0,32. Данные элементного анализа экспериментальных образцов (ANZn-1, ANZn-2, ANZn-3) наряду с рассчетными данными, полученными на основании содержания цинка в образцах, приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Данные элементного анализа ANZn**

Table 1. **Data from the elemental analysis of ANZn products**

Образец	Содержание	Zn, %	C, %	N, %	H, %	O, %
Вычислено						
$Zn(ArgNic)_2$	100 %	9,95	43,81	21,30	5,48	19,47
ArgNic	100 %	–	48,48	23,57	6,40	21,55
ANZn-1 (найдено по данным элементного анализа):						
ANZn-1		9,26	44,68	21,20	5,51	–
ANZn-1 (вычислено)						
$Zn(ArgNic)_2$	93,10 %	9,26	40,79	19,83	5,10	18,13
ArgNic	6,90 %	–	3,35	1,63	0,44	1,49
Всего		9,26	44,14	21,46	5,54	19,62
ANZn-2 (найдено по данным элементного анализа)						
ANZn-2		9,22	44,48	21,11	5,49	–
ANZn-2 (вычислено):						
$Zn(ArgNic)_2$	92,66 %	9,22	40,59	19,74	5,49	18,04
ArgNic	7,34 %	–	3,55	1,73	0,47	1,58
Всего		9,22	44,14	21,47	5,55	19,62
ANZn-3 (найдено по данным элементного анализа)						
ANZn-3		9,17	44,38	21,27	5,29	–
ANZn-3 (вычислено)						
$Zn(ArgNic)_2$	92,16 %	9,17	40,38	19,63	5,05	17,94
ArgNic	7,84 %	–	3,80	1,85	0,50	1,69
Всего		9,17	44,18	21,48	5,55	19,63

Содержание цинка в образцах ANZn было подтверждено методом комплексонометрического титрования [19]. Полученные значения приведены в табл. 2.

Таким образом, получен продукт ANZn, содержащий 92,64 ± 0,32 % целевого вещества ($Zn(ArgNic)_2$) и примесь аргинина никотината. Изменение условий синтеза (*t*, *P*, растворитель), порядка прибавления реагентов и их концентрации в реакционной смеси не позволили получить продукт с содержанием целевого компонента более 93,00 %, что может быть обусловлено изменением pH раствора по мере введения оксида цинка в реакционную смесь. Величина pH 2%-го раствора ArgNic находится в пределах 6,4–6,5 ед., pH 2%-го раствора продуктов 1–3 – в пределах 8,4–8,5 ед.

Таблица 2. **Комплексонометрическое определение цинка в образцах ANZn**

Table 2. **Complexometric determination of magnesium in ANZn samples**

Образец	Zn,%	$Zn_{ср.}$, %	Дисперсия	Стандартное отклонение	RSD
ANZn-1	9,275 9,249 9,241	9,255	0,000316	0,018	0,192
ANZn-2	9,221 9,234 9,208	9,221	0,000169	0,013	0,141
ANZn-3	9,164 9,201 9,151	9,172	0,00067	0,026	0,283

ИК-спектры полученных продуктов 1–3, содержащих ($Zn(ArgNic)_2$), полностью идентичны и содержат характеристические полосы, наблюдаемые на ИК-спектре аргинина никотината: полосы валентных колебаний в области 3 400–3 200 см$^{-1}$ (–NH_2, и $=NH_2^+$, C=NH, входящие в состав гуанидиновой группировки), 3 000–2 820 см$^{-1}$ (C-H), в области 1 700–1 600 см$^{-1}$ и при 1 380 см$^{-1}$, свидетельствующих о взаимодействии с участием карбоксильной, аминогруппы и гуанидиновой группы [15, 20]. ИК-спектры, приведенные на рис. 3, были записаны с использованием образцов цинк аргининникотината и аргинина никотината, навески которых были одинаковы (2,0 мг). Шкала интенсивности пропускания соответствует обоим образцам. Интенсивность поглощения характеристических полос в ИК-спектре прямо пропорциональна квадрату первой производной дипольного момента, поэтому существенное увеличение интенсивности полос в области характеристического колебания ионного карбоксила при 1 593 и 1 378 см$^{-1}$, а также аминогрупп в спектре цинк аргининникотината могут свидетельствовать о получении солевой формы [21].

Проведено ЯМР-спектроскопическое исследование растворов продукта ANZn в дейтерированном метаноле. Полученные данные представлены в табл. 3 в сравнении с аргинин никотинатом, запись спектра которого осуществлялась в аналогичных условиях.

Спектр, записанный с использованием импульсной последовательности DEPT, подтверждает отнесение линий, приведенных в табл. 3: сигналы CH-группы инвертированы вверх, CH_2-групп – вниз; четвертичные (апротонные) C-атомы в данном случае не проявляются.

Как видно из полученных данных, существенные отличия наблюдаются при сравнении химических сдвигов сигналов углеродных атомов карбоксильной группы аргининовой части (^{13}C-ЯМР-спектр), что может свидетельствовать о взаимодействии по указанной группе и образовании цинковой соли аргининникотината. Так, химические сдвиги ^{13}C атомов углерода аниона аргинина цинковой соли смещаются на 6,46 м. д. по сравнению с аналогичными химическими сдвигами аргинина никотината. Имеющиеся литературные данные [22] подтверждают, что анионы карбоновых кислот дают сигналы, смещенные на > 5 м. д. в более слабое поле, что согласуется с нашими выводами.

Синтез аргинина никотината магния ($Mg(ArgNic)_2$) проводили в водной среде. В суспензию 6,96 г (0,04 моль) L-Arg в 10 мл воды при перемешивании и нагревании (60 °C) добавляли порциями никотиновую кислоту в количестве 4,92 г (0,04 моль), продолжая перемешивание смеси в течение 2 ч. К полученному раствору при перемешивании порциями медленно (добавление

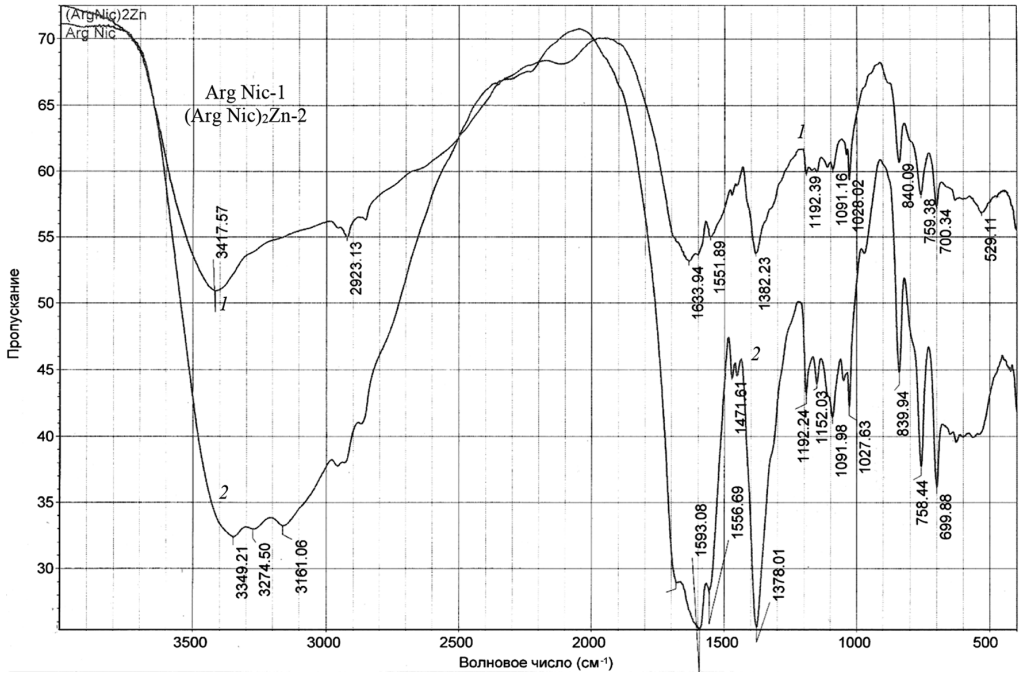


Рис. 3. ИК-спектр аргинина никотината (*1*) и цинковой соли аргинина никотината (*2*)

Fig. 3. IR spectrum of arginine nicotinate (*1*) and zinc salt arginine nicotinate (*2*)

следующей порции MgO осуществлялось после растворения предыдущей) был добавлен оксид магния в количестве 0,81 г (0,02 моль). Реакцию проводили при непрерывном перемешивании и кипячении смеси. Протекание реакции контролировали по мере убыли осадка MgO в реакционной смеси. Заключительная порция MgO не растворилась, раствор отфильтровали. Весовым методом было установлено, что в реакцию вступило около 0,6883 г MgO. Фильтрат сконцентрирован упариванием. Полученный продукт (ANMg) высушили при температуре не выше 60 °C до постоянной массы в вакуумном сушильном шкафу при давлении 0,1 МПа. Выход продукта ANMg составил 98,20 %.

Таблица 3. **Химические сдвиги ЯМР ^{1}H-,^{13}C-спектров растворов в CD_3OD аргинина никотината и $Zn(ArgNic)_2$**

Table 3. **Chemical shifts of NMR ^{1}H,^{13}C spectra of solutions in CD_3OD of arginine nicotinate and $Zn(ArgNic)_2$**

Структурные элементы молекулы	Отнесение сигнала	δ, м. д.	
		ArgNic	$Zn(ArgNic)_2$
^{1}H-ЯМР-спектр			
Аргининовая часть	CH-группа триплет	3,64	3,44
	CH_2-группа триплет	3,23	3,18
	Мультиплетные сигналы	1,92 1,75	1,91 1,71
Никотинат-анион	Метиновые группы CH	9,05 8,56 8,32 7,46	9,05 8,56 8,32 7,46
^{13}C-ЯМР-спектр			
Аргининовая часть	Карбоксильная группа	174,61	181,07
	Четвертичные С-атомы	158,90	158,75
	Метиновая группа CH	55,50	54,96
	CH_2-группы	41,86 29,35 25,82	42,05 31,60 26,56
Никотинат–анион	Карбоксильная группа	172,57	172,50
	Четвертичные С-атомы	151,21	151,34
	Метиновые группы CH	151,04 138,73 134,79 124,71	151,14 139,15 134,50 124,90

В табл. 4 и 5 приведены данные элементного анализа и комплексонометрического титрования продукта ANMg, которые указывают, что содержание целевого компонента $Mg(ArgNic)_2$ составляет 85,12 ± 0,81 %. Изменение условий синтеза не позволяет получить продукт с более высоким содержанием аргининникотината магния, что, как и в случае $Zn(ArgNic)_2$, может быть обусловлено в том числе и изменением значений pH растворов по мере образования $Mg(ArgNic)_2$. Установлено, что 2%-е растворы продукта ANMg имели значение pH в области 9,5–9,9.

С использованием одинаковых навесок образцов Arg Nic и $Mg(ArgNic)_2$) (2,0 мг), как и для цинк аргининникотината, были записаны ИК-спектры, приведенные на рис. 4. Шкала интенсивности пропускания соответствует обоим образцам. Характеристические полосы аналогичны приведенным на рис. 3. Существенные изменения интенсивности полос в области характеристического колебания ионного карбоксила при 1 597 и 1 381 см$^{-1}$, а также аминогрупп могут свидетельствовать об образовании магниевой соли аргининникотината (см. рис. 4).

Спектр ЯМР-DEPT подтверждает отнесение линий (см. табл. 5). Полученные данные указывают на значительные отличия химических сдвигов сигналов углеродных атомов карбоксильной группы аргининовой части (^{13}C-ЯМР-спектр). Подобные отличия наблюдались и для аргининникотината цинка. Согласно литературным данным, соответствующие анионы карбоновых кислот дают сигналы, смещенные на > 5 м. д. в более слабое поле [22], что указывает на получение целевого продукта.

Таблица 4. **Данные элементного анализа продуктов ANMg**

Table 4. **Data from the elemental analysis of ANMg products**

Образец	Содержание, %	Mg, %	C, %	N, %	H, %	O, %
Вычислено						
$Mg(ArgNic)_2$	100	3,94	46,73	22,72	5,84	20,77
ArgNic	100	–	48,48	23,57	6,40	21,55
ANMg-1 (найдено по данным элементного анализа)						
ANMg-1		3,36*	46,95	22,74	5,99	–
ANMg-1 (вычислено)						
$Mg(ArgNic)_2$	85,26	3,36*	39,84	19,37	4,98	17,71
ArgNic	14,74	–	7,15	3,47	0,94	3,18
Всего		3,36	46,99	22,84	5,92	20,89
ANMg-2 (найдено по данным элементного анализа)						
ANMg-2		3,40*	46,93	22,56	6,03	–
ANMg-2 (вычислено)						
$Mg(ArgNic)_2$	86,20	3,40*	40,28	19,58	5,03	17,90
ArgNic	13,80	–	6,69	3,25	0,88	2,97
Всего		3,40	46,97	22,83	5,91	20,87
ANMg-3 (найдено по данным элементного анализа)						
ANMg-3		3,31*	47,13	22,69	5,89	–
ANMg-3 (вычислено)						
$Mg(ArgNic)_2$	83,90	3,31*	39,21	19,06	4,90	17,43
ArgNic	16,10	–	7,81	3,79	1,03	3,47
Всего		3,31	47,02	22,85	5,93	20,90

Примечание: * – данные комплексонометрического титрования (из табл. 5).

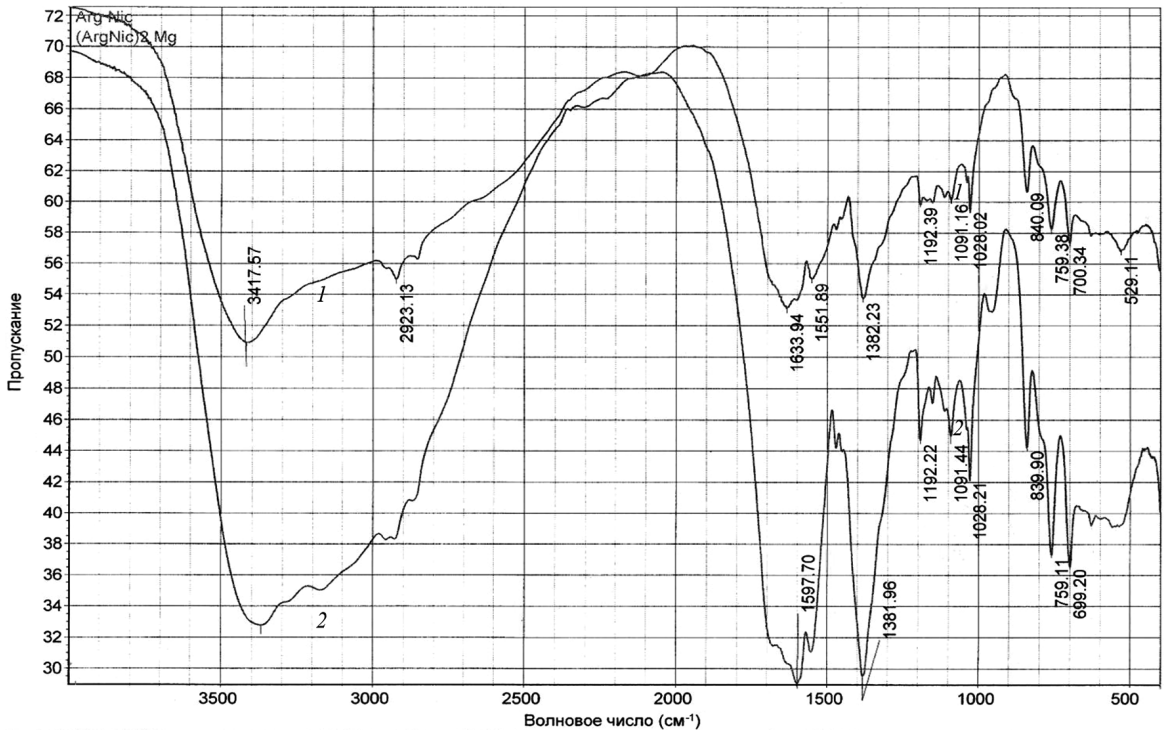


Рис. 4. ИК-спектр аргинина никотината (*1*) и магниевой соли аргинина никотината (*2*)

Fig. 4. IR spectrum of arginine nicotinate (*1*) and magnesium salt of arginine nicotinate (*2*)

Таблица 5. **Комплексонометрическое определение магния в образцах ANMg**

Table 5. **Complexometric determination of magnesium in ANMg samples**

Образец	Mg, %	$Mg_{ср}$, %	Дисперсия	Стандартное отклонение	RSD
ANMg-1	3,37 3,38 3,34	3,36	0,004	0,0208	0,619
ANMg-2	3,42 3,39 3,39	3,40	0,003	0,0173	0,509
ANMg-3	3,28 3,30 3,35	3,31	0,0013	0,0361	1,089

Таблица 6. **Химические сдвиги ЯМР ^{1}H-,^{13}C-спектров растворов в D_2O аргинина никотината и $Mg(ArgNic)_2$**

Table 6. **Chemical shifts of NMR ^{1}H,^{13}C spectra of solutions in D_2O of arginine nicotinate and $Mg(ArgNic)_2$**

Структурные элементы молекулы	Отнесение сигнала	δ, м. д.	
		ArgNic	$Mg(ArgNic)_2$
^{1}H-ЯМР-спектр			
Аргининовая часть	CH-группа триплет	3,79	3,35
	CH_2-группа триплет	3,19	3,16
	Мультиплетные сигналы	1,91 1,69	1,72 1,62
Никотинат-анион	Метиновые группы CH	8,93 8,60 8,28 7,54	8,92 8,58 8,22 7,50
^{13}C-ЯМР-спектр			
Аргининовая часть	Карбоксильная группа	174,98	181,07
	Четвертичные С-атомы	157,37	156,02
	Метиновая группа CH	54,97	54,54
	CH_2-группы	41,13 28,22 24,54	40,23 28,99 23,78
Никотинат-анион	Карбоксильная группа	173,29	172,49
	Четвертичные С-атомы	150,41	149,78
	Метиновые группы CH	149,11 138,97 133,22 124,82	148,40 137,00 131,60 123,26

Заключение. В ходе исследований были разработаны способы синтеза производных никотиновой кислоты и аргинина: аргинин никотината, цинк аргининникотината и магний аргининникотината. Полученные продукты охарактеризованы спектроскопически (ЯМР, ИК), установлен их элементный состав и содержание основного вещества. На основании полученных результатов подтверждена структура соединений. Сочетание биологической активности используемых исходных компонентов в конечном продукте может способствовать усилению специфической эффективности субстанции и быть использовано для разработки лекарственных средств и биологически активных добавок на их основе.

Список использованных источников

1. L-arginine in cardiovascular disease: dream or reality? / D. Tousoulis, C. Antoniades, C. Tentolouris [et al.] // Vascular Medicine. – 2002. – Vol. 7, № 3. – P. 203–211. https://doi.org/10.1191/1358863x02vm434ra

2. Лопатик, Д. В. Синтез и кардиопротекторная эффективность аргинина сукцината / Д. В. Лопатик, З. И. Куваева, О. М. Бондарева // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 181–186. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-181-186

3. Березин, А. Е. Терапевтический потенциал L-аргинина при кардиоваскулярных заболеваниях // Український медичний часопис. – 2019. – Т. 1. – С. 2–5. https://doi.org/10.32471/umj.1680-3051.130.141109

4. Аргинин в медицинской практике / Ю. М. Степанов, И. Н. Кононов, А. И. Журбина, А. Ю. Филиппова // Журнал Академії медичних наук України. – 2004. – Т. 10, № 1. – С. 340–352.

5. The effect of oral supplementation with a combination of beta–hydroxy–beta–methylbutyrate, arginine and glutamine on wound healing: a retrospective analysis of diabetic haemodialysis patients / S. Sipahi, O. Gungor, M. Gunduz [et al.] // BMC Nephrology. – 2013. – Vol. 14. – Art. 8. https://doi.org/10.1186/1471-2369-14-8

6. Чуракаев, М. В. Влияние аргинина в комплексной терапии экземы на клинико-иммунологические показатели больных / М. В. Чуракаев, М. К. Балабекова // Современные проблемы науки и образования. – 2016. – № 2. – URL: https://science-education.ru/ru/article/view?id=24297 (дата обращения: 11.06.2025).

7. Савустьяненко, А. В. L-аргинин ускоряет заживление ран: новые механизмы и данные клинических исследований // Травма. – 2018. – Т. 19, № 1. – С. 27–33. https://doi.org/10.22141/1608-1706.1.19.2018.127299

8. Niacin in Patients with Low HDL Cholesterol Levels Receiving Intensive Statin Therapy / Aim-High Investigators // New England Journal of Medicine. – 2011. – Vol. 365, № 24. – P. 2255 – 2267. https://doi.org/10.1056/nejmoa1107579

9. Трухачева, Е. П. Значение никотиновой кислоты в современной кардиологии / Е. П. Трухачева, М. В. Ежов // Рациональная фармакотерапия в кардиологии. – 2011. – Т. 7, № 3. – С. 365–370.

10. Винцерская, Г. А. Об использовании препарата никотиновой кислоты в качестве индуктора иммунозависимого фибринолиза у больных острыми и хроническими формами микоза стоп / Г. А. Винцерская, М. Я. Н. Мараках // Крымский журнал экспериментальной и клинической медицины. – 2015. – Т. 5, № 1. – С. 10–13.

11. Крисилова, Е. В. Гидратация гомогенных и гетерогенных катионообменных мембран в водородной и аргининовой формах / Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 6. – С. 835–843.

12. Пластун, И. Л. Спектральные проявления механизмов межмолекулярного взаимодействия модифицированных малеимидом полиэлектролитных капсул, используемых в таргетной терапии / И. Л. Пластун, А. А. Захаров, А. А. Наумов // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131, вып. 6. – С. 717–725. https://doi.org/10.21883/os.2023.06.55904.117-23

13. Synthesis, Characterization and Optical Properties of L–Arginine Stabilized Gold Nanocolloids / A. L. Sunatkari, S. S. Talwatkar, Y. S. Tamgadge, G. G. Muley // Nanoscience and Nanotechnology. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 30–35. https://doi.org/10.5923/j.nn.20150502.02

14. Синтез производных сульфатированного арабиногалактана с гистидином и аргинином / Н. Ю. Васильева, А. В. Левданский, А. С. Казаченко [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2016. – Т. 3, вып. 9. – С. 318–325. https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-3-318-325

15. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностр. лит., 1963. – 590 с.

16. Синтез и исследование гексамолибдохромата пиридин-3-карбоновой кислоты состава $(C_6H_5NO_2)2[H_3O]\times$ $\times 4[CrMo_6O_{18}(OH)_6]4H_2O$ / Г. З. Казиев, А. Ф. Степнова, В. Б. Нгуен [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 59, № 7. – С. 50–55.

17. Скальная, М. Г. Эссенциальные химические элементы : метод. указания / М. Г. Скальная, О. В. Баранова / Оренбург. гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2012. – 36 с.

18. Дефицит калия и магния, их роль в развитии сердечно-сосудистых заболеваний и возможность коррекции / Г. А. Барышникова, С. А. Чорбинская, И. И. Степанова, О. Е. Блохина // Consilium Medicum. – 2019. – Т. 21, № 1. – С. 67–73. https://doi.org/10.26442/20751753.2019.1.190240

19. Комплексонометрическое титрование : ОФС.1.2.3.0015.15 : приказ Минздрава России от 29.10.2015 № 771 // Институт фармакопеи и стандартизации в сфере обращения лекарственных средств. – URL: https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia-projects/izdanie-13/1/1-2/1-2-3/1-2-3-15/?vers=771

20. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений : справ. материалы / Б. Н. Тарасевич. – М. : Изд-во МГУ, 2012. – 55 с.

21. Larkin, P. J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation / P. J. Larkin. – Elsevier, 2011. – 230 p. https://doi.org/10.1016/C2010-0-68479-3

22. Леви, Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков / Г. Леви, Г. Нельсон. – М. : Мир, 1975. – 296 с.

References

1. Tousoulis D., Antoniades C., Tentolouris C., Goumas G., Stefanadis C., Toutouzas P. L-arginine in cardiovascular disease: dream or reality? *Vascular Medicine*, 2002, vol. 7, no. 3, pp. 203–211. https://doi.org/10.1191/1358863x02vm434ra

2. Lopatik D. V., Kuvaeva Z. I., Bondareva O. M. Synthesis and cardioprotective efficacy of arginine succinate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 181–186 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-181-186

3. Berezin, A. E. Therapeutic potential of L-arginine in cardiovascular diseases. *Ukrainian Medical Journal*, 2019, vol. 1, pp. 2–5 (in Russian). https://doi.org/10.32471/umj.1680-3051.130.141109

4. Stepanov Yu. M., Kononov I. N., Zhurbina A. I., Filippova A. Yu. Arginine in medical practice. *Journal of the Academy of Medical Sciences of Ukraine*, 2004, vol. 10, no. 1, pp. 340–352 (in Russian).

5. Sipahi S., Gungor O., Gunduz M. Cilci M., Demirci M. C., Tamer A. The effect of oral supplementation with a combination of beta-hydroxy-beta-methylbutyrate, arginine and glutamine on wound healing: a retrospective analysis of diabetic haemodialysis patients. *BMC Nephrol*, 2013, vol. 14, art. 8. https://doi.org/10.1186/1471-2369-14-8

6. Churakaev M. V., Balabekova M. K. The effect of arginine in the complex therapy of eczema on the clinical and immunological parameters of patients. *Modern problems of science and education*, 2016, no. 2. Available at: https://science-education.ru/ru/article/view?id=24297 (accessed 07 October 2022) (in Russian).

7. Savust'yanenko A. V. L-Arginine accelerates wound healing: new mechanisms and clinical research data. *Travma*, 2018, vol. 19, no. 1, pp. 27–33 (in Russian). https://doi.org/10.22141/1608–1706.1.19.2018.127299

8. Aim-High Investigators. Niacin in Patients with Low HDL Cholesterol Levels Receiving Intensive Statin Therapy. *New England Journal of Medicine*, 2011, vol. 365, pp. 2255–2267. https://doi.org/10.1056/nejmoa1107579

9. Truhacheva E. P., Ezhov M. V. The importance of nicotinic acid in modern cardiology. *Rational Pharmacotherapy in Cardiology*, 2011, vol. 7, no. 3, pp. 365–370 (in Russian).

10. Vincerskaya G. A., Marakah M. Y. A. N. On the use of nicotinic acid preparation as an inducer of immune–dependent fibrinolysis in patients with acute and chronic forms of foot mycosis. *Crimea Journal of Experimental and Clinical Medicine*, 2015, vol. 5, no. 1, pp.10–13 (in Russian).

11. Krisilova E. V., Eliseeva T. V., Selemenev V. F. Hydration of homogeneous and heterogeneous cation exchange membranes in hydrogen and arginine forms. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy = Sorption and Chromatography Processes*, 2009, vol. 9, no. 6, pp. 835–843 (in Russian).

12. Plastun I. L., Zaharov A. A., Naumov A. A. Spectral manifestations of the mechanisms of intermolecular interaction of maleimide–modified polyelectrolyte capsules used in targeted therapy. *Optika i spektroskopiya= Optics and Spectroscopy*, 2023, vol. 131, no. 6, pp. 717–725 (in Russian). https://doi.org/10.21883/os.2023.06.55904.117-23

13. Sunatkari A. L., Talwatkar S. S., Tamgadge Y. S., Muley G. G. Synthesis, Characterization and Optical Properties of L-Arginine Stabilized Gold Nanocolloids. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, vol. 5, no. 2, pp. 30–35. https://doi.org/10.5923/j.nn.20150502.02

14. Vasilyeva N. Yu., Levdansky A. V., Kazachenko A. S., Skvortsova G. P., Kuznetsov B. N., Djakovitch L., Pinel C. Synthesis of sulfated arabinogalactane derivatives with histidine and arginine. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2016, vol. 3, no. 9, pp. 318–325 (in Russian). https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-3-318-325

15. Bellamy L. *Infrared spectra of complex molecules*. Moscow, Izd. inostr. lit., 1963. 590 p. (in Russian).

16. Kaziev G. Z., Stepnova A. F., Nguyen V. B., Khrustalev V. N., Dorovatovsky P. V., Quenones S. H. Synthesis and characterization of pyridine-3-carboxylic acid hexamolybdochromate $(C_6H_5NO_2)2[H_3O]4[CrMo_6O_{18}(OH)_6]4H_2O$. *Butlerovskie soobshcheniya = Butlerov communications*, 2019, vol. 59, no. 7, pp. 50–55 (in Russian).

17. Skal'naya M. G., Baranova O. V. *Essential chemical elements: guidelines*. Orenburg, OGU, 2012, 36 p. (in Russian).

18. Baryshnikova G. A., Chorbinskaya S. A., Stepanova I. I., Blohina O. E. Deficiency of potassium and magnesium, their role in the development of cardiovascular diseases and the possibility of correction. *Consilium Medicum*, 2019, vol. 21, no. 1, pp. 67–73 (in Russian). https://doi.org/10.26442/20751753.2019.1.190240

19. Gosudarstvennaya farmakopeya RF XIII izd. 2015 g. Kompleksonometricheskoe titrovanie [State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XIII edition. Complexometric titration]. (OFS.1.2.3.0015.15) (in Russian).

20. Tarasevich B. N. *IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials*. Moscow, MGU Publ., 2012. – 55 p. (in Russian).

21. Larkin P. J. *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2011. 230 p.

22. Levy G., Nelson G. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Guidelines for Organic Chemists*. Moscow, Mir Publ., 1975. 296 p. (in Russian).

Информация об авторах

Каранкевич Елена Григорьевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by; htpps://orcid.org/0000-0002-0777-5517

Маркович Марина Михайловна – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь)

Найдёнов Владимир Эдгарович – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). htpps://orcid.org/0000-0002-4624-4049

Куваева Зоя Ивановна – доктор химических наук, профессор, заведующий отделом. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lie@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Karankevich Elena G. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by; htpps://orcid.org/0000-0002-0777-5517

Markovich Marina M. – Researcher. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072б Minsk, Republic of Belarus)

Naidenov Vladimir E. – Researcher. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). htpps://orcid.org/0000-0002-4624-4049

Kuvaeva Zoya I. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lie@ifoch.bas-net.by; htpps://orcid.org/0000-0003-0094-0943

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 532.6:661.185
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-107-113

Поступила в редакцию 23.12.2024
Received 23.12.2024

Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

АДСОРБЦИЯ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДА–ВОЗДУХ

Аннотация. Изучена поверхностная активность некоторых представителей бициклических поверхностно-активных веществ (ПАВ) группы камфана в водных и солевых растворах. Показано, что изученные бициклические соединения с жестким углеводородным каркасом проявляют высокую поверхностную активность, особенно в растворах электролитов, что позволяет использовать их в процессе флотации растворимых солей. Определены основные характеристики адсорбционного слоя: поверхностная активность, концентрация насыщения адсорбционного слоя, максимальная адсорбция, площадь, занимаемая молекулой в адсорбционном слое. Показано, что структура гидрофобного радикала оказывает существенное влияние на структуру поверхностного слоя, наличие алифатической цепи в углеводородном скелете способствует повышению поверхностной активности ПАВ.

Ключевые слова: бициклические ПАВ, поверхностная активность, адсорбция, поверхность раздела, электролит, мицеллообразование

Для цитирования. Поткина, Т. Н. Адсорбция бициклических поверхностно-активных веществ на границе раздела вода–воздух / Т. Н. Поткина, В. В. Шевчук // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 2. – С. 107–113 https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-107-113

T. N. Potkina, V. V. Shevchuk

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ADSORPTION OF BICYCLIC SURFACTANTS AT THE WATER–AIR INTERFACE

Abstract. The surface activity of certain bicyclic surfactants from the camphane group of terpene series in aqueous and saline solutions was studied. It has been shown that bicyclic compounds with a rigid hydrocarbon framework exhibit high surface activity, especially in electrolyte solutions. This fact makes it possible to use them in the flotation of soluble salts. The main characteristics of the adsorption layer were determined: surface activity, saturation concentration of the adsorption layer, maximum adsorption, and the area occupied by a molecule in the adsorption layer. It is shown that the structure of the hydrophobic radical has a significant effect on the structure of the surface layer, and the presence of an aliphatic chain in the hydrocarbon skeleton contributes to an increase in the surface activity of the surfactant.

Keywords: bicyclic surfactants, surface activity, adsorption, electrolyte, micellization, water–air interface

For citation. Potkina T. N., Shevchuk V. V. Adsorption of bicyclic surfactants at the water–air interface. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navyk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 2, pp. 107–113 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-107-113

Введение. Использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) в различных технологических процессах требует исследования их коллоидно-химических свойств. Ранее было показано, что бициклические ПАВ терпенового ряда группы камфана являются эффективными реагентами-собирателями хлорида калия при флотации высокоглинистых сильвинитовых руд [1, 2].

К ПАВ относят вещества с асимметричной молекулярной структурой: в молекуле или ионе одновременно присутствует гидрофильная группа (полярная группа, или «головка») и гидрофобная группа (радикал, или «хвост») [3–5]. Такое дифильное строение обусловливает поверхностную активность ПАВ, то есть их способность адсорбироваться на межфазных границах.

© Поткина Т. Н., Шевчук В. В., 2026

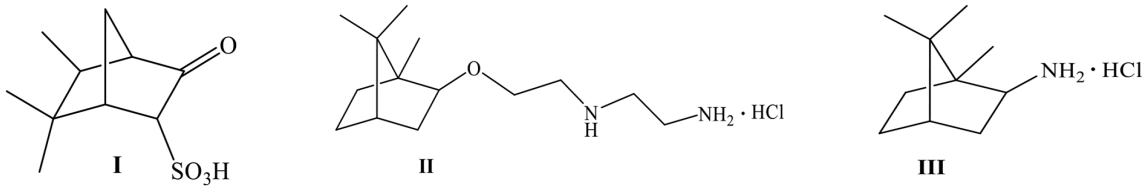
Мицеллообразование и адсорбция дифильных молекул с гибкой углеводородной цепью на межфазной границе раздела неоднократно обсуждались в литературе, тогда как исследованию соединений с жесткой структурой углеводородного радикала, в том числе бициклических ПАВ, уделялось мало внимания. Известно, что поверхностное натяжение растворов ПАВ зависит от длины углеводородного радикала и природы полярной группы [4]. Свойства веществ с жесткой структурой молекулы, характер их ассоциации существенно отличаются от ПАВ с алифатической гибкой цепью.

Некоторые ученые отмечают, что свойства адсорбционных пленок ПАВ определяются не только концентрацией молекул в поверхностном слое, но и связаны с молекулярным расположением и изменением ориентации ПАВ на поверхности раздела фаз [5–9].

Целью работы является изучение влияния структуры молекулы ПАВ на их адсорбцию на границе раздела вода–воздух.

Материалы и методы исследований. Объектами исследований являются водные растворы бициклических ПАВ: аммонийная и калиевая соль 5,5,6-триметилбицикло-[2,2,1]-гептан-2-он-3-экзосульфокислоты (ИКСК) (I) [1] и солянокислый N-[2-(2-экзоборнилокси)этил]этилендиамин (БОЭД) (II) [2], в котором аминогруппа отделена от жесткого скелета алифатической цепью. Для сравнения использовался солянокислый борниламин (III), аминогруппа которого непосредственно связана с жестким углеводородным каркасом.

Структура исследуемых соединений:



I **II** **III**

Для изучения влияния структуры молекулы ПАВ на адсорбцию на границе раздела вода–воздух измерено равновесное поверхностное натяжение водных растворов ПАВ методом отрыва кольца при температуре 20 °С. Растворы ПАВ готовили в очищенной воде, имеющей поверхностное натяжение 72,0 ± 0,2 мН/м.

Результаты и их обсуждение. Формирование адсорбционных слоев протекает во времени, поэтому для получения воспроизводимых результатов были сняты кинетические изотермы поверхностного натяжения.

Как видно из рис. 1, равновесные значения поверхностного натяжения в зависимости от концентрации растворов достигаются в течение различного времени. Для растворов аммонийной соли концентрации 0,2 моль/л равновесное значение поверхностного натяжения достигается в течение 15 мин, а для концентрации 0,08 моль/л – не достигает даже в течение 25 мин. Такая же картина наблюдается и для катионоактивных ПАВ: чем больше концентрация раствора ПАВ, тем быстрее достигается насыщение адсорбционного слоя [10]. Показано, что время достижения равновесных значений поверхностного натяжения зависит от строения углеводородного радикала. Для солей ИКСК и борниламина оно достигается в течение 10–20 мин., тогда как для БОЭД это время значительно больше, что обусловлено наличием в его структуре гибкого углеводородного радикала. При этом скорость снижения поверхностного натяжения является функцией времени, она наиболее велика на начальном участке кривых, далее процесс снижения поверхностного натяжения замедляется.

Факторами, лимитирующими накопление вещества в монослое на поверхности раздела фаз, являются скорость диффузии молекул (ионов) ПАВ и электрический заряд адсорбционного слоя. Известны различные механизмы адсорбции. Первый из них – диффузионный, когда скорость процесса лимитируется диффузией ПАВ из объема раствора в приповерхностный слой. Второй – энергетический, при котором лимитирующей стадией является преодоление молекулами ПАВ энергетического барьера при переходе из этого слоя на поверхность. И наконец, возможен третий – смешанный механизм, когда скорости обоих процессов соизмеримы. При быстром формировании поверхности, как правило, реализуется диффузионный механизм процесса адсорбции [4].

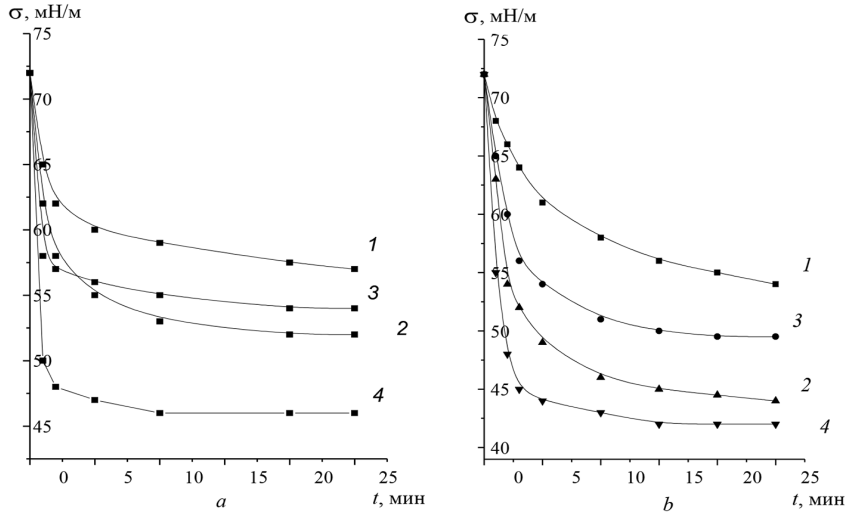


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов: *a* – аммонийной соли ИКСК: *1* – 0,08 моль/л; *2* – 0,2 моль/л; *3*, *4* – в 0,5 М растворе NaCl соответственно; *b* – солянокислого БОЭД: *1* – 0,004 моль/л; *3* – 0,04 моль/л и солянокислого борниламина: *2* – 0,13 моль/л; *4* – 0,32 моль/л

Fig. 1. Kinetic dependence of surface tension of aqueous solutions: *a* – ammonium salt ICSA: *1* – 0,08 mol/l; *2* – 0,2 mol/l; *3*, *4* – in 0,5 M NaCl solution, respectively; *b* – hydrochloric acid BOED: *1* – 0,004 mol/l; *3* – 0,04 mol/l and bornylamine hydrochloride: *2* – 0,13 mol/l; *4* – 0,32 mol/l

На рис. 2 представлена зависимость поверхностного натяжения растворов исследованных ПАВ от концентрации в растворе и добавок электролита.

В области малых концентраций ПАВ (< 0,02 моль/л) происходит резкое уменьшение поверхностного натяжения, при этом оно, а следовательно, и адсорбция, прямо пропорциональны концентрации ПАВ и соответствуют ходу изотермы адсорбции Генри, что свидетельствует о малой степени заполнения поверхности и отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом. Эта область тем меньше, чем более гидрофобен углеводородный радикал. В области действия закона Генри поверхностное натяжение линейно уменьшается с увеличением концентрации ПАВ. Как показали исследования, поверхностное натяжение изученных бициклических ПАВ при разбавлении растворов возрастает до значений, соответствующих поверхностному натяжению растворителя. В качестве меры поверхностной активности в этом случае можно использовать соотношение:

$$G = (d\sigma/dC)_{C\to 0},$$

где σ – поверхностное натяжение; *C* – концентрация; *G* – поверхностная активность.

Коллоидно-химические характеристики растворов изученных бициклических ПАВ представлены в таблице.

Как видно, солянокислый БОЭД, гидрофильная группа которого связана с жестким бициклическим каркасом через алифатическую цепь, обладает в несколько раз большей поверхностной активностью и величиной предельной адсорбции (Γ_m) по сравнению со значениями этих характеристик для аммонийной соли ИКСК и солянокислого борниламина. В отличие от изучаемых аминов углеводородный радикал аммонийной соли ИКСК имеет дополнительную полярную группу C=O, которая усиливает сродство молекул к растворителю и уменьшает тенденцию к переходу молекул ПАВ из объема раствора на поверхность раздела.

Площади, занимаемые молекулой ИКСК и борниламина в поверхностном слое, примерно одинаковы и соответствуют теоретической величине, полученной из стереомодели Дрейдинга (~40 Å^2), тогда как для БОЭД она приближается к сечению алифатического радикала. Это подтверждает правильность использования в нашем случае уравнения Гиббса без коэффициента.

Так как обогащение калийных руд осуществляется в насыщенных солевых растворах, то представляло интерес изучение влияния неорганических электролитов на поверхностные свойства исследуемых соединений. Как видно из рис. 2, в присутствии электролитов изотермы идут круче с большим понижением поверхностного натяжения.

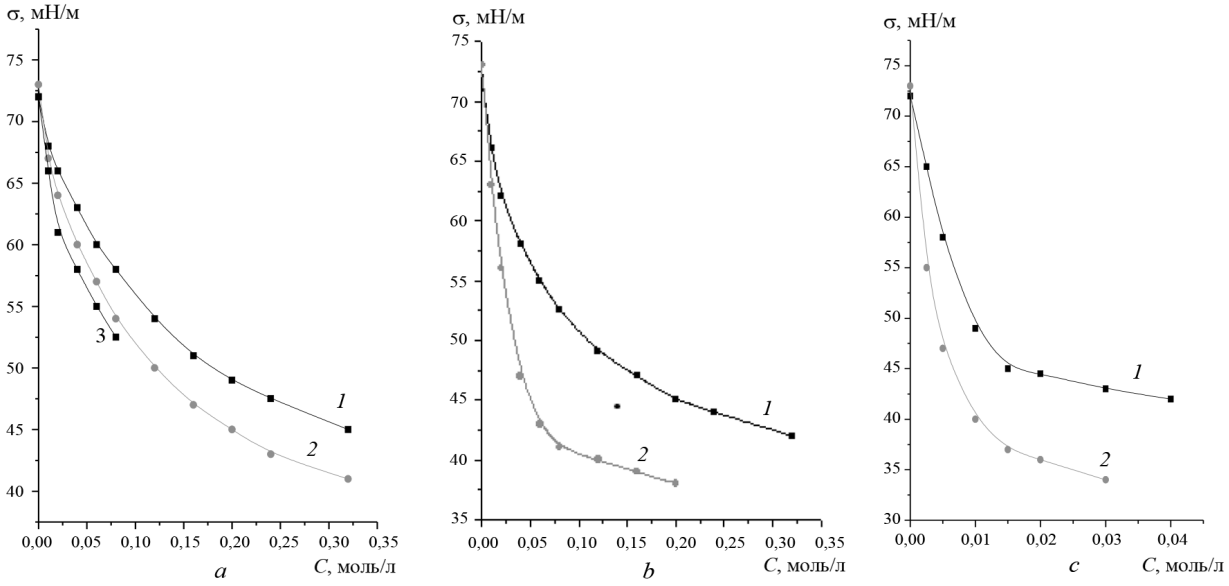


Рис. 2. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов от концентрации:
a – 1 – водный раствор аммонийной соли ИКСК, *2* – в 0,5 M NaCl, *3* – водный раствор калиевой соли ИКСК;
b – 1 – водный раствор солянокислого борниламина, *2* – в 4 M NaCl;
c – 1 – водный раствор солянокислого БОЭД, *2* – в 0,05 M NaCl

Fig. 2. Equilibrium surface tension change depending on the concentration of solutions:
a – 1 – aqueous solution of ammonium salt of ICSA, *2* – in 0,5 M NaCl, *3* – aqueous solution of potassium salt of ICSA;
b – 1 – aqueous solution of bornylamine hydrochloride, *2* – in 4 M NaCl;
c – 1 – aqueous solution of hydrochloric acid BOED, *2* – in 0,05 M NaCl

Коллоидно-химические характеристики растворов бициклических поверхностно-активных веществ

Colloid-chemical characteristics of bicyclic surfactants solutions

Концентрация электролита, моль/л	C_m, моль/л	$\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м^2	S_m, Å^2	G, Дж·м/моль
Аммонийная соль ИКСК				
	0,12	3,9	41,7	112
0,1 NaCl	0,10	4,3	40,0	126
0,5	0,07	4,4	37,0	151
1,0	0,06	4,8	35,0	180
Калиевая соль ИКСК				
	0,03	3,8	41,9	2 017
Солянокислый борниламин				
	0,060	3,6	40,0	163
4,0 KCl	0,006	4,3	38,0	498
5,0 NaCl	0,005	4,5	37,0	995
Солянокислый БОЭД				
	0,005	7,1	23,4	644
0,05 KCl	0,002	8,2	20,2	1 210
0,05 NaCl	0,002	8,0	20,6	1 197

С повышением концентрации электролита увеличивается поверхностная активность и максимальная адсорбция вещества на межфазной границе раздела, уменьшается площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в адсорбционном слое (см. табл.). Наибольшее влияние электролит оказывает на поверхностные свойства солянокислого БОЭД, меньшее – на поверхностную активность аммонийной соли ИКСК. С увеличением концентрации противоионов подавляется диссоциация ПАВ и в объеме, и в поверхностном слое, что уменьшает силу электростатического

отталкивания между ионами в адсорбционном слое, а это приводит к повышению плотности их упаковки на поверхности раздела и снижению поверхностного натяжения. Кроме того, ионы неорганического электролита, гидратируясь в растворе, вызывают частичную дегидратацию поверхностно-активных ионов, делают их более гидрофобными, в результате сродство к неполярным фазам повышается.

Адсорбция первых порций молекул или ионов вещества сообщает поверхности электрический заряд и приводит к образованию двойного электрического слоя, для адсорбции остальных ионов требуется преодоление сил электростатического отталкивания и большее для этого время. Введение электролитов снижает время достижения равновесного значения поверхностного натяжения. При этом чем более гидрофильна полярная группа ПАВ и чем выше степень заполнения адсорбционного слоя, тем сильнее должно быть отталкивание и тем выше энергия активации адсорбции. Ускорение адсорбции ПАВ по мере десорбции соли объясняется высаливающим действием соли, тем большим, чем выше ее концентрация. Это явление особенно ярко выражено, когда в состав соли входит структуроразрушающий ион. В системе вода–ПАВ–соль одновременно протекают адсорбция ПАВ, десорбция соли, релаксация свойств растворителя. Совокупное влияние этих процессов оказывает влияние на процесс формирования адсорбционного слоя на поверхности раздела [11].

Изотермы поверхностного натяжения в координатах $\sigma - C$ представляют собой плавную кривую с прямолинейным участком в области разбавленных растворов и не позволяют определить концентрацию насыщения адсорбционного слоя. На логарифмической зависимости поверхностного натяжения от концентрации можно выделить три участка (рис. 3).

На криволинейном участке происходит адсорбция в соответствии с уравнением Гиббса и начинается формирование плотноупакованного поверхностного адсорбционного слоя. В точке перехода криволинейного участка в прямолинейный (C_m) происходит насыщение адсорбционного слоя.

Как видно из рис. 3, насыщение адсорбционного слоя для БОЭД происходит при значительно меньшей концентрации (0,005 моль/л), чем в растворах аммонийной соли ИКСК (0,12 моль/л) и борниламина (0,06 моль/л). При этом зависимость поверхностного натяжения для БОЭД представляет собой типичный вид концентрационной зависимости поверхностного натяжения мицеллообразующих ионогенных ПАВ.

В отличие от БОЭД на изотермах поверхностного натяжения солей ИКСК и борниламина излом, который для алифатических соединений соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ), отсутствует, поверхностное натяжение в данном случае понижается до прекращения растворения вещества [12]. Следовательно, в растворах ПАВ с жестким углеводородным радикалом не происходит образования развитых ассоциатов, обусловливающих мицеллярные свойства растворов. Видимо, для молекул с жестким каркасом создаются пространственные затруднения при упаковке их в мицеллы, однако при образовании адсорбционного слоя это не оказывает существенного влияния. Все это позволяет предположить, что соли ИКСК и борниламина образуют адсорбционные слои одинаковой структуры с однотипной ориентацией в воздушную фазу жестких бициклических радикалов.

Как показали исследования, натриевая и аммонийная соли ИКСК проявляют одинаковую поверхностную активность. При тех же концентрациях калиевая соль ИКСК сильнее снижает поверхностное натяжение на границе раздела вода–воздух. Известно,

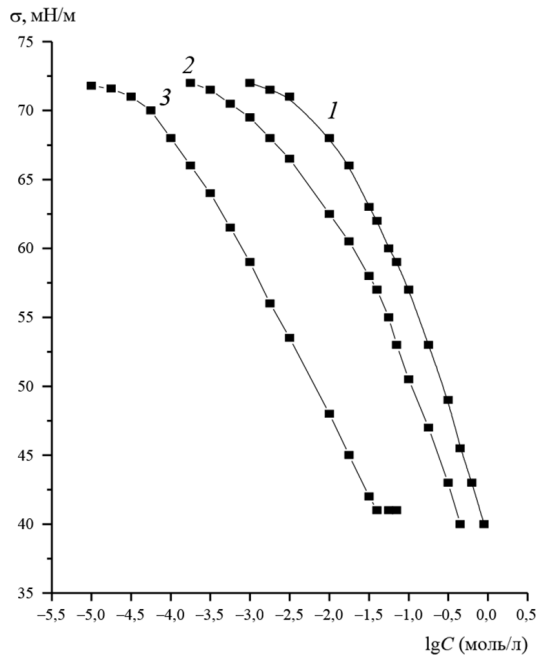


Рис. 3. Изотермы адсорбции аммонийной соли ИКСК (*1*), солянокислого борниламина (*2*) и солянокислого БОЭД (*3*)

Fig. 3. Adsorption isotherms of ammonium salt ICSA (*1*), bornylamine hydrochloride (*2*) and BOED hydrochloride (*3*)

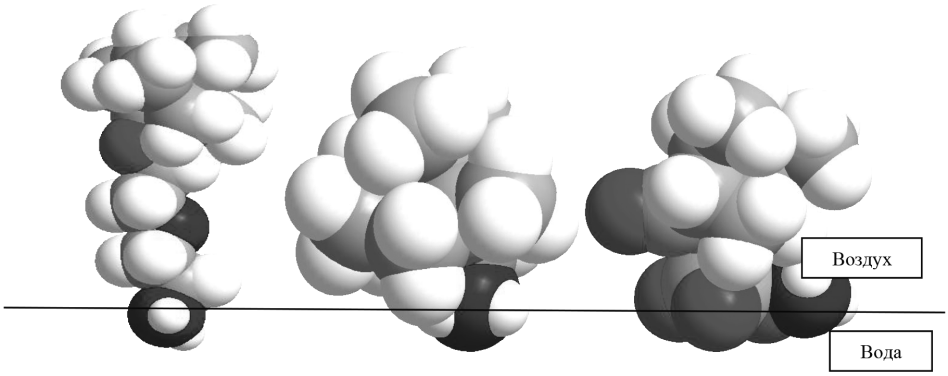


Рис. 4. Ориентация молекулярных каркасов на границе раздела фаз

Fig. 4. Orientation of molecular frameworks at the water–air interface

что объемный бициклический гидрофобный радикал усиливает структурирование воды, из-за сильной когезии молекул воды большие слабо гидратированные анионы ассоциируют с катионами и тем самым минимизируют энергетически неблагоприятные взаимодействия с водой. Тенденция к такому анионному взаимодействию наиболее ощутима для калиевой формы вследствие наименее гидратированной природы иона калия. Более того, как было показано [12], растворимость натриевой и аммонийной солей ИКСК в несколько раз выше, чем калиевой, а с уменьшением растворимости повышается тенденция к переходу молекул ПАВ из объема раствора на поверхность раздела.

Заключение. Бициклические соединения с жестким углеводородным каркасом проявляют высокую поверхностную активность, особенно в растворах электролитов, что позволяет использовать их в качестве собирателя в процессе флотации растворимых солей. Присоединение к жесткому скелету гибкого углеводородного радикала хотя и повышает поверхностную активность молекул и ионов, но в силу усиления мицеллообразования в растворах не оказывает положительного влияния на флотационный процесс.

Показано, что время достижения равновесных значений поверхностного натяжения зависит от строения углеводородного радикала, концентрации растворов, добавок электролитов.

Список использованных источников

1. Коршук, Э. Ф. Синтез, флотационные и антислеживающие свойства нового реагента-собирателя для обогащения калийных солей / Э. Ф. Коршук, Т. Н. Поткина, Н. Г. Козлов // Весці Акадэміі навук БССР. Серыя хімічных навук. – 1989. – № 1. – С. 94–97.

2. Коршук, Э. Ф. Синтез и флотационные свойства N-[2-(2-экзоборнилокси)этил]этилендиамина / Э. Ф. Коршук, Т. Н. Поткина, В. И. Лысенков // Весці Акадэміі навук БССР. Серыя хімічных навук. – 1988. – № 4. – С. 101–104.

3. Шинода, К. Коллоидные поверхностно-активные вещества. / К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси. – М. : Мир, 1968. – 139 с.

4. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ : монография / А. И. Русанов, А. К. Щекин. – СПб. : Лань, 2016. – 612 с.

5. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. Миттела. – М. : Мир, 1980. – 579 с.

6. Surface dilational rheology of betaine surfactants: Effect of molecular structures / Z.-H. Zhou, D.-Sh. Ma, Q. Zhang [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – Vol. 538. – P. 739–747. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.064

7. Surface dilatational properties of Gemini surfactants containing multiple hydroxyl groups / X. Pei, Q. Zhang, Z. Liu [et al.] // Colloid & Polymer Science. – 2016. – Vol. 294. – P. 1405–1412. https://doi.org/10.1007/s00396-016-3892-9

8. Агеев, А. А. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов от строения молекул поверхностно-активных веществ и состава адсорбционных слоев / А. А. Агеев, В. А. Волков // Вестник Ассоциации вузов туризма и сервиса. – 2008. – № 4 – С. 55–61.

9. Surface and colloid properties of cyclic amides III. Surface activity and micellization of N-butyl-2-pyrrolidone in water / A. Lou, B. A. Pethica, P. Somasundaran, Aixing Fan // Journal Dispersion Science and Technology. – 1999. – Vol. 20, iss. 1–2. – P. 569–580. https://doi.org/10.1080/01932699908943808

10. Дмитровская, М. В. Исследование поверхностного натяжения водных растворов хлорида додециламидоэтилдиметилбензиламмония / М. В. Дмитровская, Н. Н. Кочурова, Г. Петцольд // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66, № 5. – С. 597–601.

11. Umlong, I. M. Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media / I. M. Umlong, K. Ismail // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2007. – Vol. 299, № 3. – P. 8–14. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.010

12. Поткина, Т. Н. Влияние электролитов на коллоидно-химическое состояние растворов бициклических собирателей / Т. Н. Поткина, Э. Ф. Коршук // Весці Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 1994. – № 1. – С. 28–33.

13. Lewandowski, A. Adsorption of monoterpene alcohols at the water–air interface / A. Lewandowski, K. Szymczyk // Adsorption. – 2019. – Vol. 25. – P. 301–308. https://doi.org/10.1007/s10450-019-00010-y

14. Вережников, В. Н. Избранные главы коллоидной химии : учеб. пособие для вузов / В. Н. Вережников. – Воронеж : ИПЦ ВГУ, 2011. – 187 с.

References

1. Korshuk E. F., Potkina T. N., Kozlov N. G. Synthesis, flotation and anti-caking properties of a new reagent-collector for the enrichment of potassium salts. *Vestsi Akademii navuk BSSR. Seryya khimichnych navuk = Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 1989, no. 1, pp. 94–97 (in Russian).

2. Korshuk E. F., Potkina T. N., Lysenkov V. I. Synthesis and flotation properties of N-[2-(2-exobornyloxy)ethyl]ethylenediamine. *Vestsi Akademii navuk BSSR. Seryya khimichnych navuk = Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 1988, no. 4, pp. 101–104 (in Russian).

3. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B., Isemura T. *Colloidal surfactants. Some Physicochemical Properties.* Academic Press, 1963. https://doi.org/10.1016/C2013-0-12170-8

4. Rusanov A. I., Shchekin A. K. *Micellization in solutions of surfactants*: monograph. St. Petersburg, Lan Publ., 2016. 612 p. (in Russian).

5. Mittel K. (ed.). *Micellization, solubilization and microemulsions*. Springer New York, NY, 1977. 487 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4157-4

6. Zhou Z.-H., Zhang Q. et al. Surface dilational rheology of betaine surfactants: Effect of molecular structures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, vol. 538, pp. 739–747. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.064

7. Pei X., Zhang Q., Liu Z. et al. Surface dilatational properties of Gemini surfactants containing multiple hydroxyl groups. Colloid & Polymer Science, 2016, vol. 294, pp. 1405–1412. https://doi.org/10.1007/s00396-016-3892-9

8. Ageev A. A., Volkov V. A. Dependence of the surface tension of aqueous solutions on the structure of molecules of surface-active substances and the composition of adsorption layers. *Vestnic Assotsiatsii vuzov turizma i servisa = Universities for Tourism and Service Association Bulletin*, 2008, no. 4, pp. 55–61 (in Russian).

9. Lou A., Pethica B. A., Somasundaran P. Surface and colloid properties of cyclic amides III. Surface activity and micellization of N-butyl-2-pyrrolidone in water. *Journal Dispersion Science and Technology*, 1999, vol. 20, iss. 1–2, pp. 569–580. https://doi.org/10.1080/01932699908943808

10. Dmitrovskaya M. V., Kochurova N. N., Petzold G. Investigation of the surface tension of aqueous solutions of dodecylamidoethyldimethylbenzylammonium. *Colloid Journal*, 2004, vol. 66, pp. 531–535. https://doi.org/10.1023/b:coll.0000043832.96815.0b

11. Umlong I. M., Ismail K. Micellization behavior of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, vol. 299, no. 3, pp. 8–14. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.010

12. Potkina T. N., Korshuk E. F. The influence of electrolytes on the colloidal-chemical state of solutions of bicyclic collectors. *Vestsi Akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnych navuk = Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 1994, no. 1, pp. 28–33 (in Russian).

13. Lewandowski A., Szymczyk K. Adsorption of monoterpene alcohols at the water–air interface. *Adsorption*, 2019, vol. 25, pp. 301–308. https://doi.org/10.1007/s10450-019-00010-y

14. Verezhnikov V. N. *Selected chapters of colloidal chemistry.* Voronezh, IPTS VGU, 2011. 187 p. (in Russian).

Информация об авторах

Поткина Татьяна Николаевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, доктор химических наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Information about the authors

Potkina Tatyana N. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Shevchuk Viacheslav V. – Corresponding Member, Dr. Sci. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 665.765; 543.51; 543.544.43; 543.061
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-114-123

Поступила в редакцию 03.02.2026
Received 03.02.2026

С. Н. Громыко[1], А. А. Агабалаев[2], М. Ф. Заяц[3], С. М. Лещёв[3]

[1]Государственный комитет судебных экспертиз Республики Беларусь, Минск, Беларусь
[2]Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь
[3]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОТОРНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОМАРКЕРОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Аннотация. Проведен анализ 12 образцов товарных моторных масел одного класса вязкости 10w-40 методами газовой хроматографии с пламенно-ионизационным (ГХ/ПИД) и масс-спектрометрическим (ГХ/МСД) детектированием. Показано, что идентификация моторных масел методом ГХ/ПИД, как и ГХ/МСД, со сбором данных в режиме полного ионного тока практически не позволяет выявить различия между исследованными моторными маслами ввиду весьма незначительных различий регистрируемых хроматограмм соответствующих образцов. Показано, что использование ГХ/МСД с регистрированием хроматограмм в режиме выбранных ионов, характерных для уникальных нефтяных биомаркеров, позволяет выявить различия в компонентном составе рассмотренных масел. Полученные экспериментальные данные демонстрируют возможность использования полуколичественной оценки содержания нефтяных биомаркеров для идентификации масел при проведении судебной экспертизы нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов. По содержанию биомаркеров в товарных моторных маслах также можно выявить фальсификацию высокоочищенных моторных масел путем подмены или подмешивания минеральных масел, не прошедших должной технологической обработки.

Ключевые слова: судебная экспертиза, нефтепродукты, моторные масла, нефтяные биомаркеры, газовая хроматография, масс-спектрометрия

Для цитирования. Идентификация моторных масел с использованием биомаркеров методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием / С. Н. Громыко, А. А. Агабалаев, М. Ф. Заяц, С. М. Лещёв // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 2. – С. 114–123. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-114-123

S. N. Hramyka[1], A. A. Ahabalayeu[2], M. F. Zayats[3], S. M. Leshchev[3]

[1]State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus
[3]Belarusian State University, Minsk, Belarus

IDENTIFICATION OF ENGINE OILS USING BIOMARKERS BY GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS SPECTROMETRIC DETECTION

Abstract. Twelve samples of commercial engine oils of the same viscosity class 10w-40 were analyzed using gas chromatography with flame ionization and mass spectrometric detection (hereinafter referred to as GC/FID and GC/MSD, respectively). It was shown that the identification of engine oils by GC-FID, as well as GC/MSD with data collection in the total ion current mode, does not practically allow us to detect differences between the studied motor oils due to very minor differences in the recorded chromatograms of the corresponding samples. It is shown that the use of GC/MSD with the registration of chromatograms in the selected ion mode, characteristic of unique petroleum biomarkers, makes it possible to identify differences in the component composition of the considered oils. The obtained experimental data demonstrate the possibility of using a semi-quantitative assessment of the content of petroleum biomarkers for the identification of oils during forensic examination of petroleum products and fuels and lubricants (hereinafter referred to as PP and FL). Based on the content of biomarkers in commercial engine oils, it is also possible to detect adulteration of highly refined semi-synthetic or synthetic oils by substituting or mixing mineral oils made without proper processing.

Keywords: forensic examination, petroleum products, motor oils, petroleum biomarkers, gas chromatography, mass spectrometry

For citation. Hramyka S. N., Ahabalayeu A. A., Zayats M. F., Leshchev S. M. Identification of engine oils using biomarkers by gas chromatography with mass spectrometric detection. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 2, pp. 114–123 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-114-123

Введение. Смазочные масла нефтяного происхождения находят широкое применение в промышленности, автомобиле- и авиастроении [1]. Идентификация масел представляет собой актуальную задачу для судебной экспертизы нефтепродуктов (НП) и горюче-смазочных материалов (ГСМ), назначаемой при расследовании уголовных дел и материалов проверки, связанных с пожарами, дорожно-транспортными происшествиями, авиационными катастрофами, хищениями, фальсификацией товарной продукции и др. Современные реалии таковы, что необходимо решать весь спектр востребованных задач в отношении масел: от относительно простых диагностических до сложных идентификационных задач (тождественности между маслами) [2]. Газохроматографические методы исследования с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим типами детектирования остаются основными рутинными аналитическими инструментами при решении вышеуказанных задач экспертизы НП и ГСМ [3–7].

В настоящее время наряду с применением новых более высокоэффективных присадок не менее важным направлением в получении товарных моторных масел стало значительное улучшение качества базовых масел. Сущность технологии получения базовых масел заключается в последовательном многоступенчатом удалении нежелательных групп углеводородов (асфальтосмолистые, сернистые, непредельные соединения и парафиновые углеводороды) путем деасфальтизации, депарафинизации, селективной очистки и гидроочистки с применением экстракционных, адсорбционных и гидрогенизационных методов (гидрокрекинг высокого давления и гидроизомеризация дистиллятов нефтей, в том числе и непригодных для получения высокоиндексных масел в процессах экстракции) [3].

Как результат применения различных методов очистки основу базовых масел составляют смеси нафтеновых, изопарафиновых и низкомолекулярных ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями.

При получении базовых масел в процессе переработки нефти происходит удаление многих групп углеводородов, с одной стороны, нежелательных с точки зрения конечных эксплуатационных свойств моторных масел, а с другой – важных для решения идентификационных задач судебной экспертизы НП и ГСМ. Следовательно, особое значение приобретает идентификация сохранившихся в смазочных материалах после всех вышеуказанных процессов переработки углеводородов, так называемых нефтяных биомаркеров, сохранивших характерные черты строения исходных биологических молекул независимо от того, присутствовали ли данные углеводороды в исходной массе или образовались позднее из других соединений.

Объектами настоящей работы являются оригинальные товарные моторные масла, которые по спецификации SAE J300 относятся к классу вязкости 10w-40. Производители данных масел позиционируют их как полусинтетические. Регламентируемые требования и предписания к производителям в отношении того, в каком количестве синтетический компонент (как правило, высокоочищенное нефтяное базовое масло, полученное в результате каталитической гидрогенизации) необходимо использовать при изготовлении готового продукта, отсутствуют. При использовании классического скринингового метода ГХ/ПИД возникают трудности в дифференциации данного синтетического компонента. Так, на хроматограммах выявляются лишь «гребенки» неразделенных пиков высококипящих соединений. Следовательно, используя лишь метод ГХ/ПИД, установить факт фальсификации товарной продукции, выражающийся в подмене дорогостоящего моторного масла сходным по фракционному составу дешевым минеральным маслом, не представляется возможным.

Кроме того, в экспертной практике часто возникают проблемы уже на начальном этапе при решении диагностических задач. Например, при анализе ГХ/ПИД хроматограммы экстракта, полученного с вещественного доказательства с предполагаемыми следами масла, установить присутствие самого масла затруднительно по причине его содержания в ничтожно малом количестве (ниже уровня чувствительности детектора) и/или существенного влияния посторонних (не входящих в состав масел) соэкстрактивных веществ с предмета-носителя.

Таким образом, в настоящей работе необходимо акцентировать внимание на преимущественном использовании в экспертной практике метода ГХ/МСД при исследовании масел с целью предотвращения ошибочных выводов, касающихся как наличия/отсутствия масла на вещественных доказательствах, так и установления общей групповой принадлежности [2] масел, формирование которых выполняется лишь на основании визуального совпадения ГХ/ПИД профилей сравниваемых масел.

Цель – предложить способ идентификации моторных масел путем определения в них природы и относительного содержания характерных биомаркеров нефти методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим типом детектирования.

Экспериментальная часть. *Реактивы.* В ходе проведения исследований использовали разбавленные в 50 раз н-гексаном (квалификация «х. ч.») 12 товарных моторных масел и одно трансмиссионное масло, бренд, марка, дата изготовления и вязкостные характеристики которых представлены в табл. 1. В качестве газа-носителя для газовой хроматографии использовали гелий марки «6.0» (ООО «НИИ КМ», Россия).

Исследованные образцы масел

Tested samples of lubricating oils

Масло	Бренд	Марка	Дата изготовления	Вязкость SAE
1	Total	Quartz 7000	20.02.2018	10w-40
2			23.11.2019	
3			16.11.2017	
4			03.07.2017	
5	Mobil	Super 2000	06.07.2020	
6			05.07.2021	
7		Ultra	24.08.2021	
8			11.03.2019	
9	Elf	Evolution 700 STI	01.07.2021	
10		Evolution 700 Turbo Diesel	01.03.2018	
11	Castrol	Magnatec Diesel	28.03.2019	
12	Shell	Helix HX-7	04.09.2021	
13	Нафтан	ТЭп-15	16.07.2021	90 (SAE 306)

Аппаратура. Анализ масел выполняли методом ГХ/МС с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent Technologies GC7890/MSD5977 (Agilent Technologies, США) и методом ГХ/ПИД с использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7890A (Agilent Technologies, США) соответственно. Вышеуказанные хроматографические системы укомплектованы автоинжекторами и капиллярными хроматографическими колонками HP-1MS (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм) (Agilent Technologies, США).

Условия хроматографического разделения и детектирования. ГХ/МСД: объем вводимой автоматическим пробоотборником пробы составил 1 мкл в режиме с делением потока (300 : 1); температура испарителя – 300 °С, интерфейса – 300 °С; объемная скорость газа-носителя (гелия) – 1,1 мл/мин; температура термостата колонок – 42 °С (2 мин), 5,4 °С/мин до 300 °С (30 мин); параметры масс-детектора: температура источника ионов – 230 °С, квадрупольного фильтра масс – 150 °С; энергия ионизации – 70 eV. Данные получали в режиме как селективного мониторинга ионов (SIM), так и полного ионного тока (TIC) в диапазоне отношений массы к заряду (*m/z*) от 33 до 550 а. е. м.

ГХ/ПИД: объем вводимой автоматическим пробоотборником пробы составил 1 мкл в режиме с делением потока (100 : 1); температура испарителя – 300 °С, детектора – 300 °С; объемная скорость газа-носителя (гелия) – 1,4 мл/мин; температура термостата колонок – от 100 °С (3 мин), 6 °С/мин до 300 °С (30 мин); параметры детектора: расход водорода – 35 мл/мин, расход кислорода – 350 мл/мин.

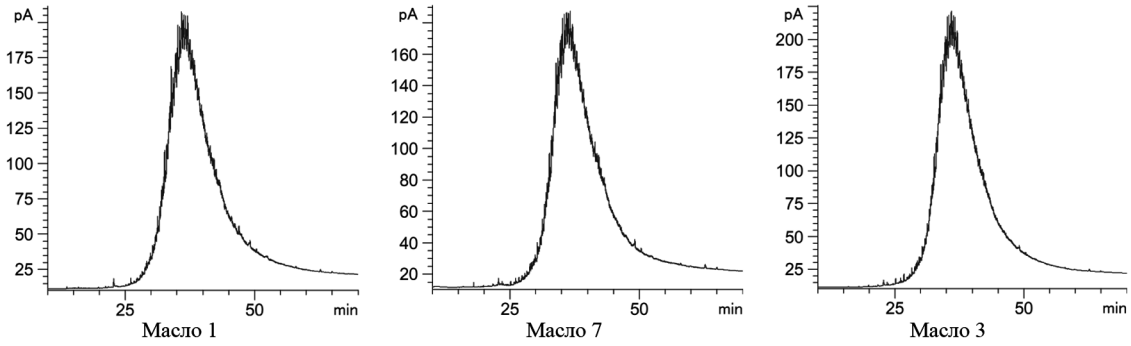


Рис. 1. ГХ/ПИД-хроматограммы моторных масел SAE 10w-40

Fig. 1. GC/FID chromatograms of SAE 10w-40 engine oils

Результаты и их обсуждение. Проявлением сходности углеводородного состава проанализированных 12 образцов моторных масел считается совпадение их профилей ГХ/ПИД. Так, при визуальном сопоставлении «гребенки» неразделенных пиков веществ очевидных различий во времени начала подъема, времени максимума интенсивности сигнала и формах не установлено.

Таким образом, на примере проанализированных моторных масел не только в пределах одной марки, но и разных марок продемонстрировано, как на качественном уровне выявленная сходность углеводородного состава с учетом большого разнообразия состава масел является одним из признаков общей родовой принадлежности. Однако малая информативность профилей ГХ/ПИД (на рис. 1 для примера представлены профили трех из 12 моторных масел; остальные ГХ/ПИД профили имеют аналогичный вид) не позволяет решать вопрос об установлении общей групповой принадлежности масел (общность сырья, технологическая схема, условия хранения и транспортировки).

К числу наиболее важных нефтяных биомаркеров относятся терпеноиды [4, 9] – органические соединения, в состав которых входят изопреновые звенья. Терпеноиды составляют основу растительного и животного мира. Неразветвленная алифатическая цепь и изопреновая единица являются основными строительными блоками биологического исходного вещества. Первыми обнаруженными в нефтях изопреноидными углеводородами являлись пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) и фитан (2,6,10,14-тетраметилгек-садекан).

Данные соединения имеют характерное для насыщенной цепи полиизопрена строение и являются своеобразными биологическими метками. Такими же метками являются и циклические терпеноиды (стераны, терпаны). Стераны представляют собой соединения, в основе структуры которых находится полициклический углеводород – стеран (рис. 2, латинские буквы обозначают конденсированные кольца, цифры – нумерацию атомов).

С точки зрения анализа ГХ/МСД к важным особенностям наличия и распределения нефтяных биомаркеров в смазочных материалах, а следовательно, идентификации масел нефтяного происхождения относятся следующие аспекты:

для производства смазочных масел отбирают фракции С20–С40, в которых повышено содержание нафтеновых углеводородов с максимальным фрагментарным ионом *m/z* 83; содержание изопреноидных алканов с максимальным фрагментарным ионом *m/z* 113 крайне мало, в то время как присутствие циклических терпеноидов изопреноидного типа строения существенно повышено (2 000–6 000 ppm) по сравнению с большинством сырых нефтей (не более 100 ppm);

применение гидрогенизационных методов очистки базовых масел подразумевает удаление ненасыщенных структурных молекул, в том числе таких важных биомаркеров нефти, как моноароматические (с ненасыщенным С-кольцом) стераны с характеристичным ионом с *m/z* 253 и триароматические (с ненасыщенными АВС-кольцами) стераны с характеристичным ионом с *m/z* 231;

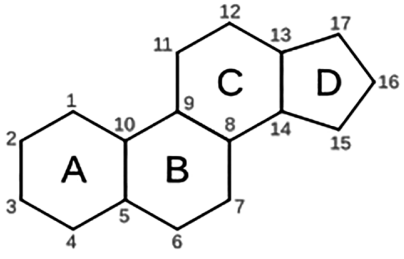


Рис. 2. Стеран

Fig. 2. Steran

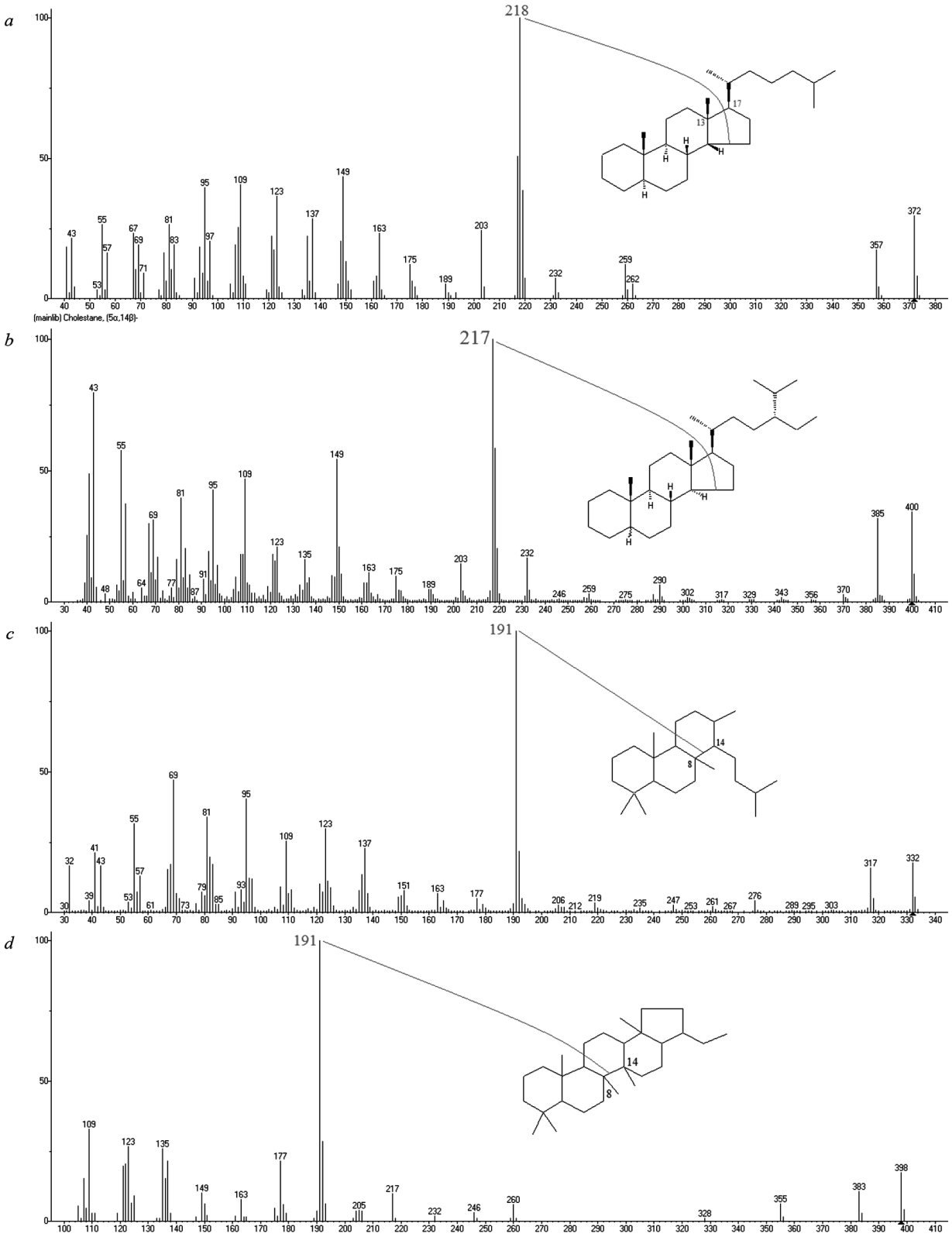


Рис. 3. Масс-спектры 5α,14β-холестана (*a*), стигмастана (*b*), представителей трициклических терпанов (*c*) и гопанов С29 (*d*) (библиотека масс-спектров NIST)

Fig. 3. Mass spectra of 5α,14β-cholestane (*a*), stigmastane (*b*), representatives of tricyclic terpanes (*c*) and hopanes C29 (*d*) (NIST Mass Spectral Library)

в смазочных маслах очевидно преобладание также тетрациклических нафтеновых углеводородов (терпанов состава С21–С30, или стеранов). Стераны представлены как регулярными стеранами, так и перегруппированными стеранами (по сравнению с регулярными стеранами в них произошла миграция метильных групп от С-10 к С-5 и от С-13 к С-14). Среди них серия гомологов С27–С28–С29 с регулярной структурой ввиду их специфичности являются наиболее распространенными и полезными стеранами для химической идентификации смазочных масел. Наиболее вероятным источником нефтяных стеранов являются природные стероиды (например, стеролы). Характерной особенностью масс-спектров этих углеводородов является максимальный фрагментарный ион с *m/z* 217 или 218. Во всех стереоизомерах, имеющих *цис*-сочленение колец C/D, интенсивность иона с *m/z* 218 выше, чем интенсивность иона с *m/z* 217. На рис. 3, *a*, *b* представлены масс-спектры и структурные формулы 5α,14β-холестана (стерана состава С27) и стигмастана (стерана состава С29) соответственно с указанием места разрыва;

подобная с пентациклическими терпанами фрагментация под воздействием электронного удара с образованием иона с *m/z* 191 характерна и для масс-спектров трициклических терпанов состава С23–С30, имеющих в основе ядро пергидрофенантрена (рис. 3, *c*);

в смазочных маслах заметно преобладание пентациклических нафтеновых углеводородов – терпанов состава С27–С35, или гопанов [10, 11]. Наличие гопанов с конфигурацией 17α(H), 21β(H) состава С27–С35 является характерным признаком нефти из-за их значительного относительного содержания и термической стабильности по сравнению с другими эпимерными (ββ, βα) формами. В масс-спектрах гопанов отмечается характерная особенность этих углеводородов, выражающаяся в присутствии максимального по интенсивности фрагментарного иона с *m/z* 191, образующегося при разрыве лабильной связи, соединяющей два четвертичных атома углерода С-8 и С-14 (рис. 3, *d*).

При решении экспертных задач актуальным видится увеличение чувствительности МСД, выражающееся в снижении нижнего предела обнаружения целевых соединений и увеличении линейного диапазона их количественного определения, что позволит использовать количественную обработку хроматографических данных и существенно повысить уровень решаемых идентификационных задач. Подобное увеличение чувствительности МСД достигается за счет снижения фонового шума детектора путем перевода настроек конфигурации детектора в режим селективного мониторинга ионов (SIM): регистрируется ограниченное количество величин *m/z*, характеристичных для вышеописанных нефтяных биомаркеров; происходит переключение между выбранными величинами *m/z*, причем каждое измерение продолжается в течение запрограммированного времени задержки прежде, чем провести усреднение и перейти к следующему массовому числу.

Анализируя полученные ГХ/МСД-фрагментограммы масел 1–13, можно заключить, что достоверная идентификация моторного масла нефтяного происхождения достигается при следующих условиях:

преобладание ярко выраженной «гребенки» неразделенных пиков нафтеновых углеводородов (*m/z* 83-фрагментограмма), наличие которой также фиксируется методом ГХ/ПИД (рис. 4);

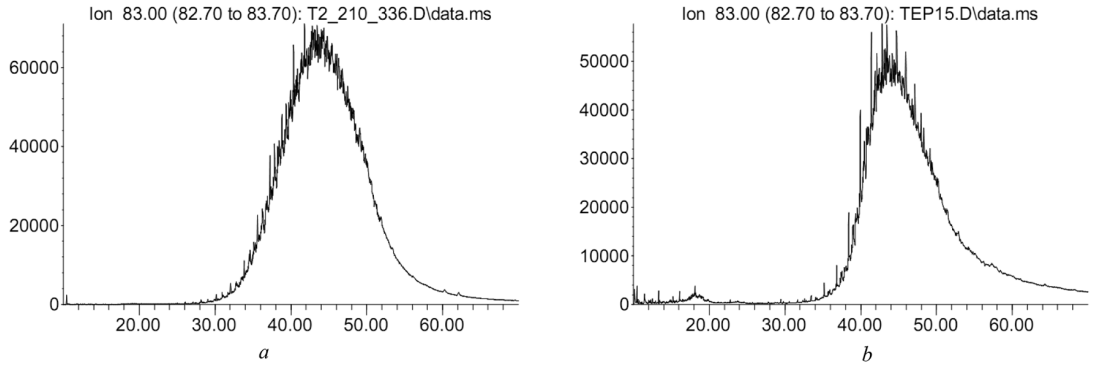


Рис. 4. *m/z* 83-фрагментограммы: *a* – моторное масло (масло 3); *b* – трансмиссионное масло (масло 13)

Fig. 4. *m/z* 83-fragmentograms: *a* – engine oil (lub oil 3); *b* – gear oil (lub oil 13)

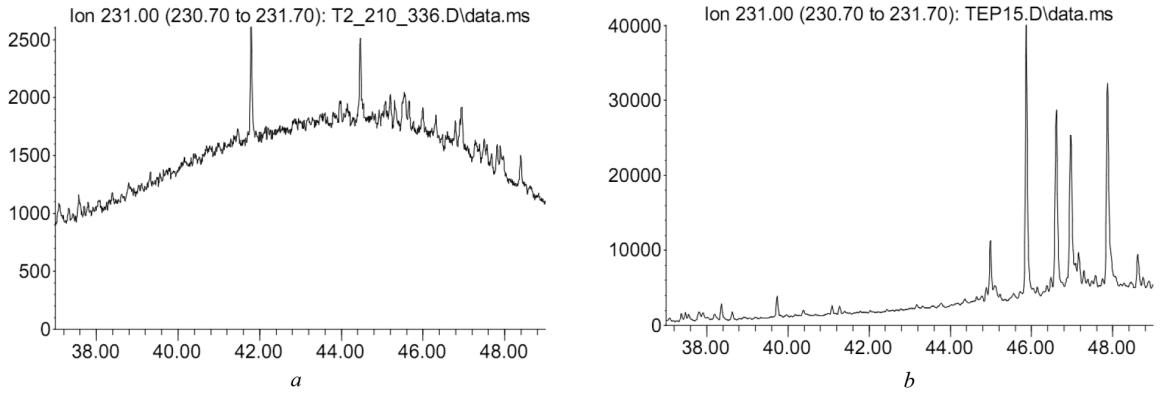


Рис. 5. *m/z* 231-фрагментограммы: *a* – моторное масло (масло 3); *b* – трансмиссионное масло (масло 13)

Fig. 5. *m/z* 231-fragmentograms: *a* – engine oil (lub oil 3); *b* – gear oil (lub oil 13)

отсутствие значимой хроматографической информации на *m/z* 231-фрагментограммах, свидетельствующей о применении гидрогенизационных методов очистки базовых масел, применяемых при производстве товарных масел, что, в свою очередь, является дифференцирующим признаком высокоочищенных масел (рис. 5);

m/z 191, 217, 218-фрагментограммы характеризуются многокомпонентностью (на рис. 6 для примера представлены профили трех из 12 моторных масел), что в сочетании с их хорошей селективностью разделения способствует формированию уникальных хроматографических про-

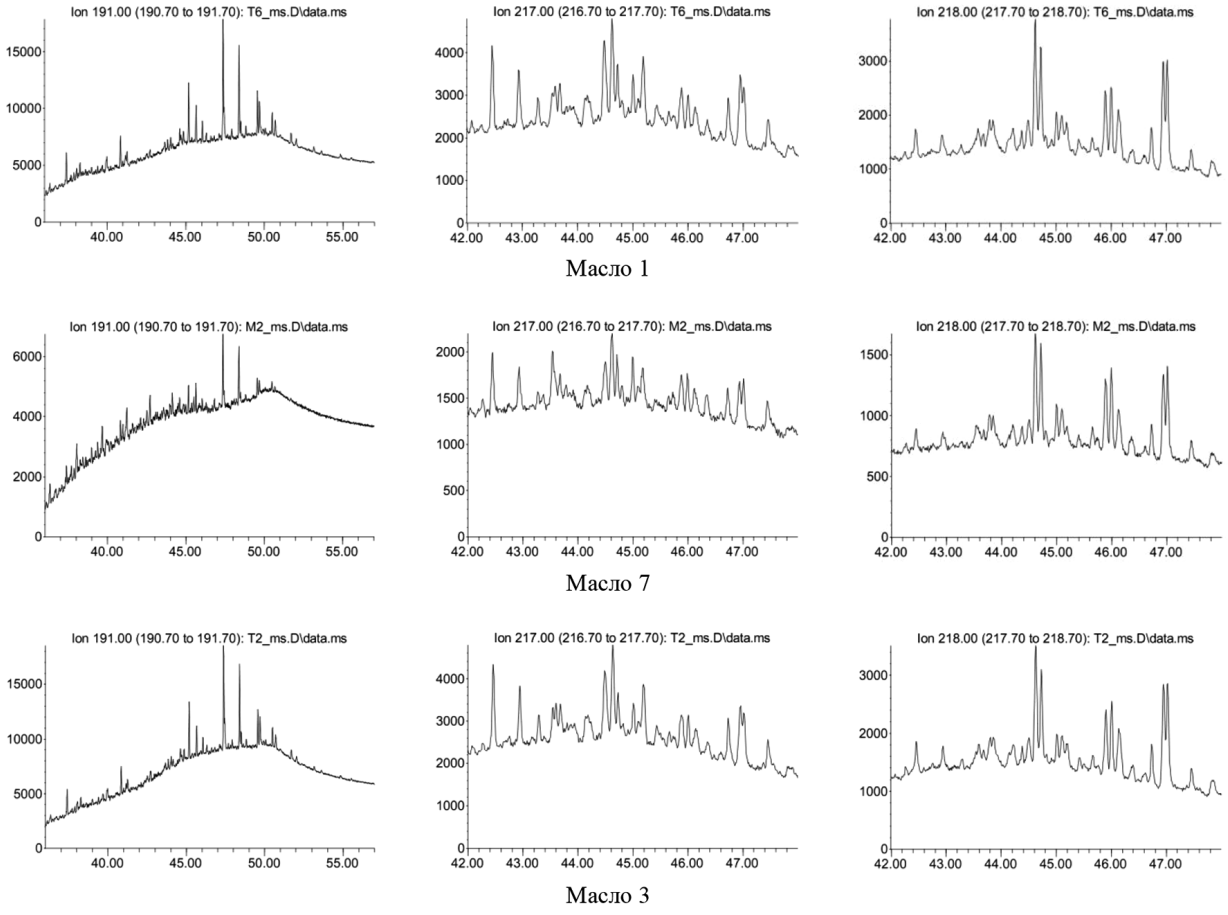


Рис. 6. *m/z* 191, 217, 218-фрагментограммы (слева направо) моторных масел SAE 10w-40

Fig. 6. *m/z* 191, 217, 218-fragmentograms (from left to right) of SAE 10w-40 engine oils

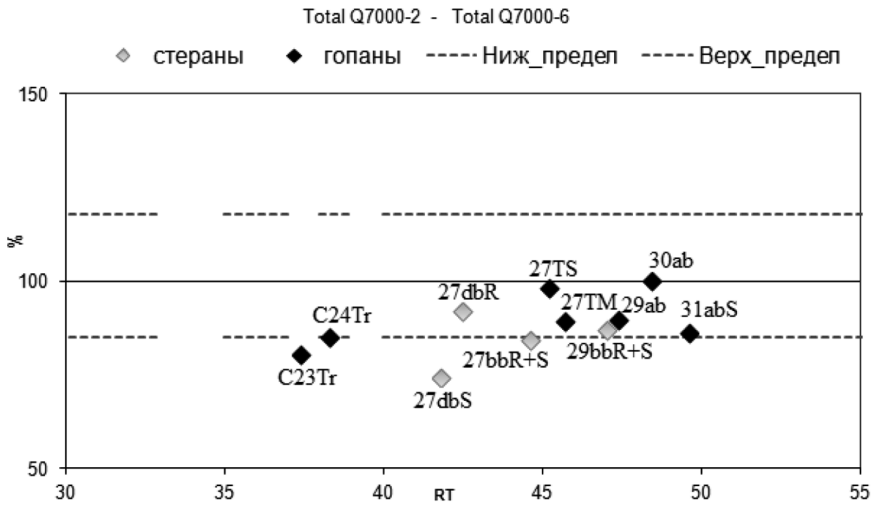


Рис. 7. Точечная диаграмма содержания биомаркеров в масле 3 относительно тех же биомаркеров в масле 1

Fig. 7. Scatter plot of biomarkers content in lub oil 3 relative to the same biomarkers in lub oil 1

филей нефтяных биомаркеров. Кроме того, полученные масс-фрагментограммы легко интерпретируемы в результате визуального сравнения полученных профилей распределения стеранов и гопанов с ранее опубликованными данными [6, 10, 12–14].

Визуальное попарное сравнение *m/z* 191, 217, 218-фрагментограмм масла 7 с аналогичными масс-фрагментограммами масел 1, 3, приведенных на рис. 6, позволяет заметить существенное различие в относительном распределении нефтяных биомаркеров и, следовательно, сделать категоричный отрицательный вывод, касающийся их общей групповой принадлежности. Однако пары *m/z* 191, 217, 218-фрагментограмм сравниваемых масел 1 и 3 не характеризуются столь очевидными различиями, что не обеспечивает их надежного дифференцирования. В данном случае вопрос об установлении общей групповой принадлежности между сравниваемыми маслами решается только посредством математической обработки хроматографических данных.

На основании анализа точечной диаграммы (рис. 7) относительного содержания биомаркеров (на диаграмме маркеры подписаны общепринятыми аббревиатурами стеранов и гопанов, полные названия которых представлены в руководстве [14]) можно заключить, что 4 из 11 выбранных терпеноидов находятся вне диапазона допустимых отклонений 85–118 %, что позволяет сделать категоричный отрицательный вывод, касающийся общей групповой принадлежности масел одной марки, но разных партий.

Заключение. В настоящей работе продемонстрирована неэффективность использования методов ГХ/ПИД и ГХ/МСД со сбором данных в режиме полного ионного тока для выявления различий между исследованными моторными маслами. Показано, что использование ГХ/МСД с регистрированием хроматограмм в режиме выбранных ионов, характерных для уникальных нефтяных биомаркеров, позволяет выявить различия в компонентном составе рассмотренных масел. Полученные экспериментальные данные демонстрируют возможность использования полуколичественной оценки содержания нефтяных биомаркеров для идентификации масел при проведении судебной экспертизы НП и ГСМ. По наличию/отсутствию нефтяных биомаркеров в товарных моторных маслах также можно судить о факте фальсификации высокоочищенного моторного масла путем подмены или подмешивания минерального масла, не прошедшего должной технологической обработки.

Список использованных источников

1. Eneh, O. C. A review on petroleum: Source, uses, processing, products and the environment / O. C. Eneh // Journal of applied sciences. – 2011. – Vol. 11, iss. 12. – P. 2084–2091. https://doi.org/10.3923/jas.2011.2084.2091

2. Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов : метод. пособие для экспертов, следователей и судей / под ред. И. А. Золоторевской [и др.]. – М. : Всесоюз. науч.-исслед. ин-т судеб. экспертиз, 1989. – Вып. 2. – 178 с.

3. Chromatographic Fingerprinting Analysis of Crude Oils and Petroleum Products / Chun Yang, Z. D. Wang, B. Hollebone [et al.] // Handbook of Oil Spill Science and Technology. – John Wiley & Sons, 2015. – P. 95–163. https://doi.org/10.1002/9781118989982.ch5

4. Barman, B. N. Chromatographic Techniques for Petroleum and Related Products / B. Barman, V. L. Cebolla, L. Membrado // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2000. – Vol. 30, № 2–3. – P. 75–120. https://doi.org/10.1080/10408340091164199

5. Oil fingerprinting analysis using commercial solid phase extraction (SPE) cartridge and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) / Z. Yang, C. Yang, Z. Wang [et al.] // Analytical Methods. – 2011. – Vol. 3, № 3. – P. 628–635. https://doi.org/10.1039/C0AY00715C

6. Bayona, J. M. Analytical developments for oil spill fingerprinting / J. M. Bayona, C. Domínguez, J. Albaigés // Trends in Environmental Analytical Chemistry. – 2015. – Vol. 5. – P. 26–34. https://doi.org/10.1016/J.TEAC.2015.01.004

7. Fingerprint characteristics of refined oils and their traceability in the groundwater environment / J. Sun, X. Wang, Q. Song [et al.] // Chemosphere. – 2023. – Vol. 333. – Art. 138868. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138868

8. Trusell, F. C. Petroleum. Crude oils / F. C. Trusell // Analytical Chemistry. – 1977. – Vol. 49, №. 5. – P. 231–235. https://doi.org/10.1021/ac50013a017

9. An overview of total petroleum hydrocarbons / S. Kuppusamy, M. N. Raju, M. Mallavarapu, V. Kadiyala // Total Petroleum Hydrocarbons. – Springer, Cham., 2020. – P. 1–27. https://doi.org/10.1007/978-3-030-24035-6_1

10. Wang, Z. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques / Z. Wang, M. F. Fingas // Marine Pollution Bulletin. – 2003. – Vol. 47. – P. 423–452. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00215-7

11. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in petroleum derived samples: a review on advances in source and weathering studies of spilled oil / A. M. Corrêa, J. M. Sousa, K. Z. Leal, M. C. Bernardes // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2024. – Vol. 54, № 8. – P. 3409–3427. https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2250858

12. Riazi, M.-R. Characterization and properties of petroleum fractions / M.-R. Riazi. – 1st ed. – Printed in Baltimore, MD First Printing January, 2005. – 407 p.

13. Gough, M. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum / M. Gough, S. Rowland // Energy & Fuels. – 1991. – Vol. 5, № 6. – P. 869–874. https://doi.org/10.1021/ef00030a016

14. The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses / H. M. Weiss, A. Wilhelms, N. Mills [et al.]. – Norsk Hydro, Statoil, Geolab Nor, 2000. – 102 c.

References

1. Eneh O. C. A review on petroleum: Source, uses, processing, products and the environment. *Journal of Applied Sciences*, 2011, vol. 11, iss. 12, pp. 2084–2091. https://doi.org/10.3923/jas.2011.2084.2091

2. Zolotorevskaya I. A. (ed.). *Forensic examination of petroleum products and fuels and lubricants : a method. guide for experts, investigators and judges*. Moscow, All-union scientific and technical institute of forensic examinations, 1989, release 2. 178 p. (in Russian).

3. Chun Yang, Wang Z. D., Hollebone B., Brown C. E., Zeyu Yang, Landriault M. Chromatographic Fingerprinting Analysis of Crude Oils and Petroleum Products. *Handbook of Oil Spill Science and Technology*. John Wiley & Sons, 2015, pp. 95–163. https://doi.org/10.1002/9781118989982.ch5

4. Barman B. N., Cebolla V. L., Membrado L. Chromatographic Techniques for Petroleum and Related Products. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2000, vol. 30, no. 2–3, pp. 75–120. https://doi.org/10.1080/10408340091164199

5. Yang Z., Yang C., Wang Z., Hollebone B, Landriaulta M., Browna C. E. Oil fingerprinting analysis using commercial solid phase extraction (SPE) cartridge and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). *Analytical Methods*, 2011, vol. 3, no. 3, pp. 628–635. https://doi.org/10.1039/C0AY00715C

6. Bayona J. M., Domínguez C., Albaigés J. Analytical developments for oil spill fingerprinting. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2015, vol. 5, pp. 26–34. https://doi.org/10.1016/J.TEAC.2015.01.004

7. Sun J., Wang X., Song Q., Li R., Xie J., Yang X., Cai L., Wang Z., Zhao C., Zhang X. Fingerprint characteristics of refined oils and their traceability in the groundwater environment. *Chemosphere*, 2023, vol. 333, art. 138868. https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138868

8. Trusell F. C. Petroleum. Crude oils. *Analytical Chemistry*, 1977, vol. 49, no. 5, pp. 231–235. https://doi.org/10.1021/ac50013a017

9. Kuppusamy S., Raju M. N., Mallavarapu M., Kadiyala V. An overview of total petroleum hydrocarbons. *Total Petroleum Hydrocarbons*. Springer, Cham., 2020, pp. 1–27. https://doi.org/10.1007/978-3-030-24035-6_1

10. Wang Z., Fingas M. F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, no. 47, pp. 423–452. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00215-7

11. Corrêa A. M., Sousa J. M., Leal K. Z., Bernardes M. C. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in petroleum derived samples: a review on advances in source and weathering studies of spilled oil. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2024, vol. 54, no. 8, pp. 3409–3427. https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2250858

12. Riazi M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. Printed in Baltimore, MD First Printing January, 2005. 407 p.

13. Gough M., Rowland S. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, no. 6, pp. 869–874. https://doi.org/10.1021/ef00030a016

14. Weiss H. M., Wilhelms A., Mills N., Scotchmer J., Hall P. B., Lind K., Brekke T. *The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses*. Norsk Hydro, Statoil, Geolab Nor, 2000. 102 p.

Информация об авторах

Громыко Сергей Николаевич – заместитель начальника отдела. Государственный комитет судебных экспертиз Республики Беларусь (ул. Кальварийская, 43, 220073, Минск, Республика Беларусь). E-mail: siarheihramyka@gmail.com; http://orcid.org/0009-0005-9351-5138

Агабалаев Александр Андреевич – кандидат химических наук. Белорусский национальный технический университет (пр-т Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexandrmailbox@inbox.ru; http://orcid.org/0000-0003-3201-3511

Заяц Михаил Фёдорович – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhail_zayats@tut.by; https://orcid.org/0000-0002-8400-6359

Лещёв Сергей Михайлович – доктор химических наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5378-1718

Information about the authors

Hramyka Siarhei N. – Deputy Head of Department. State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus (43, Kalvariyskaya Str., 220073, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: siarheihramyka@gmail.com; http://orcid.org/0009-0005-9351-5138

Ahabalayeu Aliaksandr A. – Ph. D. (Chemistry). Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexandrmailbox@inbox.ru; http://orcid.org/0000-0003-3201-3511

Zayats Mikhail F. – Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhail_zayats@tut.by; https://orcid.org/0000-0002-8400-6359

Leschev Sergey M. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5378-1718

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.826.1; 615.281
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-124-131

Поступила в редакцию 07.10.2024
Received 07.10.2024

Е. А. Дикусар, Е. А. Акишина, Е. Н. Маргун, Н. А. Жуковская, И. А. Колесник, С. С. Ковальская, В. И. Поткин

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ ПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ И ИХ ИМИНОПРОИЗВОДНЫЕ

Аннотация. Реакцией гидроксибензальдегидов с пиколиновой (2-пиридинкарбоновой) кислотой в присутствии ДЦК в среде дихлорметана были получены соответствующие сложные эфиры с выходом 77−88 %. Последующей конденсацией альдегидоэфиров с 4-аминоантипирином в кипящем метаноле синтезированы (*E*)-4-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1н-пиразол-4-ил)иминопроизводные с выходом 65−75 %, при этом азометины на основе 2- и 3-формилфенилпиколинатов получить не удалось из-за алкоголиза сложноэфирных групп. Проведено квантово-химическое моделирование электронной структуры синтезированных соединений методом *ab initio* с уровнем теории HF/6-31G с целью предварительной оценки их потенциальных антибактериальных и противовирусных свойств.

Ключевые слова: пиколиновая кислота, гидроксибензальдегиды, ацилирование, дициклогексилкарбодиимид, сложные эфиры, 4-аминоантипирин, азометины, квантово-химическое моделирование

Для цитирования. Сложные эфиры пиколиновой кислоты с гидроксибензальдегидами и их иминопроизводные / Е. А. Дикусар, Е. А. Акишина, Е. Н. Маргун [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 2. – С. 124–131. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-124-131

E. A. Dikusar, E. A. Akishina, E. N. Margun, N. A. Zhukovskaya, I. A. Kolesnik, S. S. Koval'skaya, V. I. Potkin

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

PICOLINIC ESTERS WITH HYDROXYBENZALDEHYDES AND THEIR IMINE DERIVATIVES

Abstract. The reaction of hydroxybenzaldehydes with picolinic (2-pyridinecarboxylic) acid in the presence of DCC in dichloromethane afforded the corresponding esters in 77−88 % yield. By subsequent condensation of aldehydoesters with 4-aminoantipyrine in boiling methanol were synthesized their (*E*)-4-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1h-pyrazole-4-il)imine in 65−75 % yield, but azomethines based on 2- and 3-formylphenyl picolinates couldn't be obtained due to alcoholysis of the ester groups. Quantum-chemical modeling of the electronic structure of the synthesized compounds using *ab initio* method with the HF/6-31G level of theory was performed for preliminary assessment of their potential antibacterial and antiviral properties.

Keywords: picolinic acid, hydroxybenzaldehydes, acylation, dicyclohexylcarbodiimide, esters, 4-aminoantipyrine, azomethines, quantum chemical modeling

For citation. Dikusar E. A., Akishina E. A., Margun E. N., Zhukovskaya N. A., Kolesnik I. A., Koval'skaya S. S., Potkin V. I. Picolinic esters with hydroxybenzaldehydes and their imine derivatives. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 2, pp. 124–131 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-124-131

Введение. Известно, что пиколиновая кислота и ряд ее производных проявляют антибактериальную, бактерицидную, инсектицидную, противовоспалительную, анальгетическую и другие виды активности [1–5], что делает актуальным синтез и исследование свойств новых представителей этой группы соединений. В то же время производные пиразолона, в том числе 4-амино-

антипирин, привлекают пристальное внимание фармакологов и фармакокинетиков в качестве доступных строительных блоков для создания биологически активных субстанций [6].

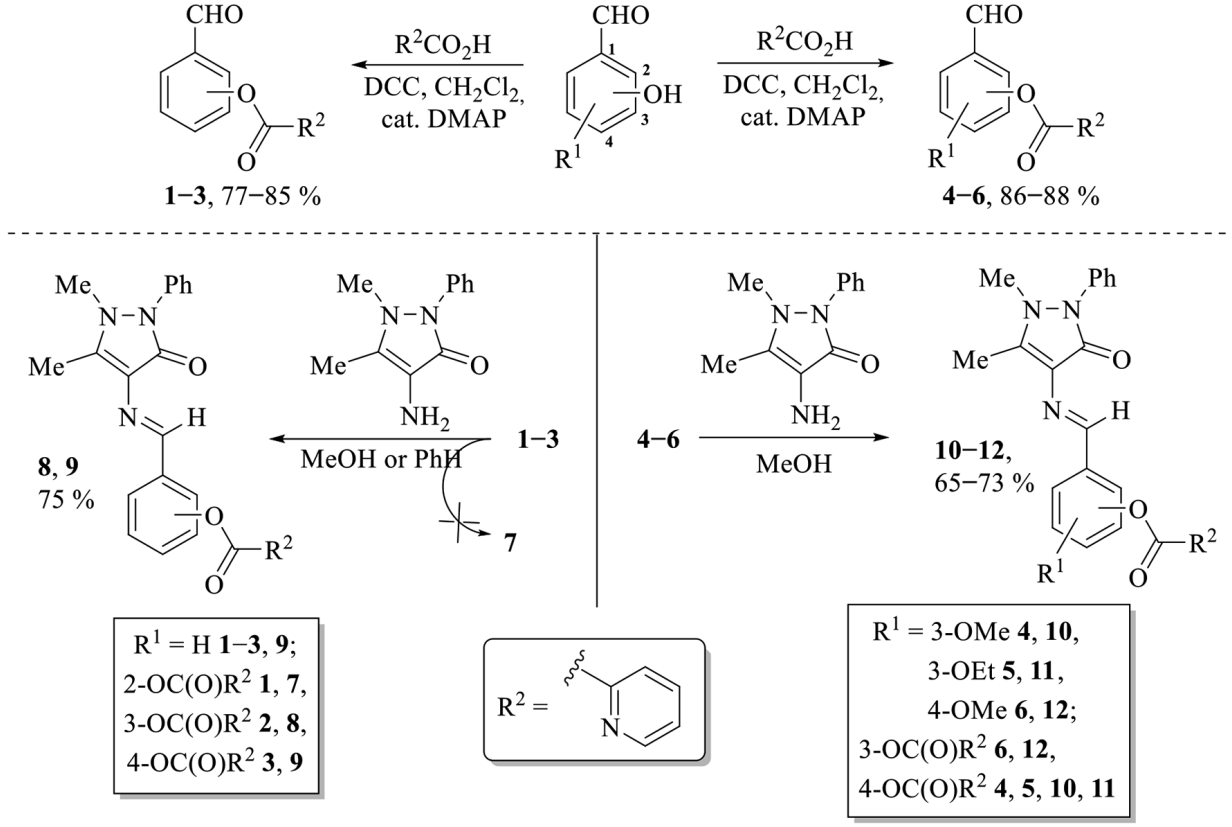
Цель настоящей работы состояла в получении новых производных пиколиновой кислоты с пиразолоновым фрагментом и квантово-химическом моделировании их электронной структуры с целью предварительной оценки их потенциальных антибактериальных и противовирусных свойств.

Результаты и их обсуждение. Для синтеза целевых (*E*)-азометинов в качестве линкера были выбраны природные гидроксибензальдегиды и их синтетические аналоги. Для этого посредством этерификации Стеглиха в хлористом метилене были получены сложные эфиры **1**–**6** с выходом 77–88 %. Альдегидоэфиры **1**–**6** являются реакционноспособными соединениями. При их конденсации с 4-аминоантипирином (4-амино-2,3-диметил-1-фенилпиразол-5-оном) в среде кипящего метанола образовывались (*E*)-азометины **9**–**12** с выходом 65–75 % (схема). Следует отметить, что азометины **7**, **8** на основе 2- и 3-формилфенил пиколинатов **1**, **2** в метаноле получить не удалось из-за алкоголиза сложноэфирных групп. Заменив в этих случаях метанол на бензол, удалось получить соединение **8** с выходом 75 %.

Чистота, строение и конфигурация синтезированных соединений **1**–**6**, **8**–**12** были установлены на основании данных ИК-, ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии, элементного анализа и результатов квантово-химических расчетов *ab initio*, выполненных с уровнем теории HF/6-31G [7]. Была проведена полная оптимизация геометрических параметров и определена электронная структура соединений **1**–**12** (таблица). Путем анализа разности энергий ВЗМО и НВМО по методу Фукуи [8] и учета коэффициента *I* (формулы 1, 2), вычислены наиболее перспективные соединения (**1**, **4**, **6**, **9**, **12**) для проведения их биологического тестирования:

$$\Delta F = |E_{ВЗМО} - E_{НВМО}|. \quad (1)$$

Квантово-химическое моделирование показало, что наиболее термодинамически устойчивыми (максимальная величина полной энергии системы со знаком «–», E_f, выраженная в атомных единицах) в серии альдегидоэфиров **1**–**6** являются *пара*-изомеры (**3**, **4**), в серии азометинов **7**–**12** – *орто*-изомеры (из набора **7**–**9**) и *пара*-изомер (среди соединений **10**, **12**).



Критерий ΔF прямо зависит от разности энергий ВЗМО и НВМО. Чем меньше значение ΔF, тем меньше энергии необходимо для перехода одного электрона с ВЗМО на НВМО, а следовательно, и перехода молекулы в возбужденное состояние [9, 10]. Величина ΔF в ряде случаев хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для серии близких по химическому строению соединений [10, 11]. В то же время, чем выше величина дипольного момента μ, тем более полярным является данное соединение и тем выше вероятность его прохождения через биологические мембраны и распределения в полярной внутриклеточной среде [12].

Полные энергии системы (E_f), энергии высших занятых молекулярных орбиталей ($E_{ВЗМО}$) и низших вакантных молекулярных орбиталей ($E_{НВМО}$), разности энергий ВЗМО и НВМО (ΔF), дипольные моменты (μ) и индекс активности (I) соединений 1–12

Total energies of the system (E_f), energies of the highest occupied molecular orbitals (E_{HOMO}), and energies of the lowest unoccupied molecular orbitals (E_{LUMO}), differences be-tween E_{HOMO} and E_{LUMO} (ΔF), dipole moments (μ), and activity index (I) of com-pounds 1–12

Соединение	E_f, а. е.	$E_{ВЗМО}$, eV	$E_{НВМО}$, eV	ΔF, eV	μ, D	I	Положение
1	–776,59310	–6,4328	–1,9347	4,4981	6,45	0,70	*орто-*
2	–776,62847	–6,8492	–1,7470	5,1022	6,62	0,77	*мета-*
3	–776,62958	–6,8274	–1,5266	5,3008	4,80	1,10	*пара-*
4	–890,47044	–6,7512	–2,1579	4,5933	4,55	1,01	*пара-*
5	–929,55987	–6,7240	–1,5375	5,1865	4,65	1,12	*пара-*
6	–890,46955	–6,3158	–2,1062	4,2096	7,65	0,55	*мета-*
7	–1 363,19848	–5,4206	–1,3769	4,0437	6,00	0,67	*орто-*
8	–1 363,18831	–5,5240	–1,7824	3,7416	5,38	0,70	*мета-*
9	–1 363,18835	–5,4641	–0,9497	4,5144	6,76	0,67	*пара-*
10	–1 477,04956	–5,3362	–0,6340	4,7022	3,53	1,33	*пара-*
11	–1 516,13679	–5,3226	0,2803	5,6029	3,62	1,55	*пара-*
12	–1 477,03594	–5,3498	–1,6028	3,7470	3,49	1,07	*мета-*

Для иллюстрации корреляционной зависимости между экспериментально полученными данными по антивирусной активности азотистых гетероциклических соединений **1**–**12** (см. табл.) и некоторыми расчетными параметрами молекул был использован индекс активности I, вычисленный по формуле 2:

$$I = \Delta F : \mu. \qquad (2)$$

Чем меньше значение индекса активности I, тем более биологически активным является исследуемое соединение [10].

На основании проведенных расчетов в ряду альдегидоэфиров **1**–**6** наиболее перспективными оказались соединения **1**, **4**, **6** по параметру ΔF и **1**, **2**, **6** по параметру I. Среди азометинов **7**–**12** лучшими показателями обладают соединения **7**, **8**, **12** и **7**–**9**, **12** по параметрам ΔF и I соответственно. При этом следует отметить, что структура азометина **7** является гипотетическим объектом (синтезировать вещество не удалось).

Выводы. Метод предварительного квантово-химического моделирования позволяет выявить наиболее перспективные соединения для их последующего синтеза и биотестирования, что должно позволить существенно сократить расходование химических материалов, культуральных сред и лабораторных животных, а также трудозатраты химиков-синтетиков и медико-биологического персонала.

Экспериментальная часть. ИК-спектры полученных соединений записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nikolet с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C сняты на спектрометре Bruker Avance-500 в $CDCl_3$ относительно остаточных сигналов растворителя [$CDCl_3$, δ_H 7,26 м. д., δ_C 77,0 м. д.]. ВЭЖХ-МС исследования были выполнены с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1200 с масс-селективным детектором Agilent 6410 Triple Quad в режиме Positive ESI MS2 Scan. Колонка ZORBAX Eclipse

XDB-C18 (4,6 × 50 мм; 1,8 мкм). Мобильная фаза: вода, содержащая 0,05 % (*v*/*v*) муравьиной кислоты – ацетонитрил (от 40 до 90 % за 10 мин). Скорость элюирования – 0,5 мл/мин. Элементный анализ C, H, N, S-содержащих соединений выполнялся на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube V1.9.7. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлен методом ТСХ на пластинах Merck Silica gel 60 F254. Использовалась пиколиновая кислота фармацевтического назначения (с чистотой 99,99 %), т. пл. 136–137 °C.

Сложные эфиры пиколиновой кислоты 1–6. Смесь 0,25 г (2 ммоль) пиколиновой кислоты, 2 ммоль формилфенола, 0,02 г (0,17 ммоль) 4-диметиламинопиридина растворяли в 20 мл дихлорметана и при охлаждении до 0 °C перемешивали 15 мин. К полученному раствору в один прием прибавляли 0,41 г (2 ммоль) дициклогексилкарбодиимида и перемешивали 1 ч при 0 °C, затем еще 24 ч при 23 °C. Осадок дициклогексилмочевины отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре. Целевые сложные эфиры очищали методом жидкостной колоночной хроматографии на силикагеле 100–160 мкм, элюент – дихлорметан.

2-Формилфенил пиколинат 1. Выход 77 %, т. пл. 91–92 °C. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 078, 2 897, 1 740 (C=O), 1 688 (C=O), 1 603, 1 583, 1 213, 1 106, 753, 744, 700, 693. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 7,35 д (1H, ^3J 8,5 Гц, H^3, C_6H_4), 7,44 т (1H, 2 ^3J 8 Гц, H^5, C_6H_4), 7,57 ддд (1H, ^3J 8 и 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^5{}_{Py}$), 7,68 дт (1H, ^3J 8 и 8,5 Гц, ^4J 2 Гц, H^4, C_6H_4), 7,92 дт (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Py}$), 7,94 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 2 Гц, H^6, C_6H_4), 8,29 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^3{}_{Py}$), 8,85 дд (1H, ^3J 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^6{}_{Py}$), 10,19 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 123,45 (C^3, C_6H_4), 126,06 и 126,71 ($C^4{}_{Py}$ и $C^5{}_{Py}$), 127,68 (C^4, C_6H_4), 128,05 (C^2, C_6H_4), 130,91 (C^5, C_6H_4), 135,34 (C^6, C_6H_4), 137,28 ($C^3{}_{Py}$), 146,77 ($C^2{}_{Py}$), 150,17 ($C^6{}_{Py}$), 151,87 (C^1, C_6H_4), 163,60 ($C{=}O_{сл.\ эфир}$), 188,45 ($C{=}O_{альд.}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 228 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 69,03; H 4,10; N 5,89. $C_{13}H_9NO_3$. Вычислено, %: C 68,72; H 3,99; N 6,16. *M* 227,22.

3-Формилфенил пиколинат 2. Выход 79 %, маслообразный продукт. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 077, 3 064, 2 929, 2 844, 2 809, 2 739, 1 748 (C=O), 1 698 (C=O), 1 583, 1 485, 1 278, 1 230, 1 144, 1 112, 1 079, 884, 795, 785, 745, 696, 648. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 7,35 т (1H, 2 ^3J 8,5 Гц, H^5, C_6H_4), 7,52 м (2H, $C^5{}_{Py}$ + C^6, C_6H_4), 7,71 с (1H, H^2, C_6H_4), 7,72 д (1H, ^3J 8,5 Гц, H^4, C_6H_4), 7,86 дт (1H, 2 ^3J 7,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Py}$), 8,19 д (1H, ^3J 7,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^3{}_{Py}$.), 8,76 дд (1H, ^3J 4,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^6{}_{Py}$), 9,91 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 122,19 (C^5, C_6H_4), 124,88 (C^4, C_6H_4), 127,35, 127,59 и 127,60 ($C^3{}_{Py}$, $C^4{}_{Py}$ и $C^5{}_{Py}$), 130,06 (C^6, C_6H_4), 137,18 (C^2, C_6H_4), 137,54 (C^3, C_6H_4), 146,58 (C^1, C_6H_4), 149,91 ($C^6{}_{Py}$), 151,18 ($C^2{}_{Py}$), 163,30 ($C{=}O_{сл.\ эфир}$), 190,87 ($C{=}O_{альд.}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 228 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 69,15; H 4,12; N 5,80. $C_{13}H_9NO_3$. Вычислено, %: C 68,72; H 3,99; N 6,16. *M* 227,22.

4-Формилфенил пиколинат 3. Выход 85 %, т. пл. 107–108 °C. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 110, 3 085, 3 048, 3 003, 2 828, 1 731 (C=O), 1 697 (C=O), 1 600, 1 589, 1 504, 1 440, 1 389, 1 310, 1 285, 1 244, 1 209, 1 162, 1 095, 879, 810, 743, 701, 690. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 7,45 д (2H, ^3J 8,5 Гц, H^2 + H^6, C_6H_4), 7,56 ддд (1H, ^3J 8 и 4 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^5{}_{Py}$), 7,91 дт (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Py}$), 7,94 д (2H, ^3J 8,5 Гц, H^3 + H^5, C_6H_4), 8,29 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^3{}_{Py}$), 8,82 дд (1H, ^3J 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^6{}_{Py}$), 9,99 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 122,47 (2C, C^3 + C^5, C_6H_4), 125,96 и 127,69 ($C^4{}_{Py}$ и $C^5{}_{Py}$), 131,18 (2C, C^2 + C^6, C_6H_4), 134,15 (C^4, C_6H_4), 137,27 ($C^3{}_{Py}$), 146,69 ($C^2{}_{Py}$), 150,10 ($C^6{}_{Py}$), 155,41 (C^1, C_6H_4), 163,13 ($C{=}O_{сл.\ эфир}$), 190,82 ($C{=}O_{альд.}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 228 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 69,10; H 4,06; N 5,83. $C_{13}H_9NO_3$. Вычислено, %: C 68,72; H 3,99; N 6,16. *M* 227,22.

2-Метокси-4-формилфенил пиколинат 4. Выход 88 %, т. пл. 87–88 °C. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 080, 3 060, 3 010, 2 943, 2 756 (C=O), 1697, 1 681 (C=O), 1 602, 1 581, 1 503, 1 468, 1 306, 1 279, 1 235, 1 146, 1 124, 1 072, 1 031, 991, 876, 854, 734, 691. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 3,87 с (3H, OCH_3), 7,38 д (1H, ^3J 8 Гц, H^5, C_6H_4), 7,52 д (1H, ^3J 8 Гц, H^6, C_6H_4), 7,53 с (1H, H^3, C_6H_4), 7,56 ддд (1H, ^3J 8 и 4,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^5{}_{Py}$), 7,91 дт (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Py}$), 8,27 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^3{}_{Py}$), 8,84 дд (1H, ^3J 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^6{}_{Py}$), 9,96 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 56,19 (OCH_3), 110,91 (C^5, C_6H_4), 123,52 (C^6, C_6H_4), 124,82 (C^3, C_6H_4), 126,13 и 127,70 ($C^4{}_{Py}$ и $C^5{}_{Py}$), 135,51 (C^4, C_6H_4), 137,33 ($C^3{}_{Py}$), 145,11 (C^2, C_6H_4), 146,83 ($C^2{}_{Py}$), 150,27 ($C^6{}_{Py}$), 152,02 (C^1, C_6H_4), 162,76 ($C{=}O_{сл.\ эфир}$), 191,15 ($C{=}O_{альд.}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 258 [*M*+H]$^+$ (100). Найдено, %: C 65,77; H 4,52; N 5,26. $C_{14}H_{11}NO_4$. Вычислено, %: C 65,37; H 4,31; N 5,45. *M* 257,25.

4-Формил-2-этоксифенил пиколинат 5. Выход 87 %, т. пл. 113–114 °С. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 115 3 090, 3 058, 2 983, 2 933, 2 846, 1 743 (C=O), 1 690 (C=O), 1 600, 1 587, 1 508, 1 437, 1 397, 1 384, 1 289, 1 244, 1 160, 1 115, 1 095, 1 038, 994, 886, 860, 817, 783, 744, 702, 690. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 1,29 т (3H, ^3J 7 Гц, OCH_2CH_3), 4,11 к (2H, OCH_2CH_3), 7,36 д (1H, ^3J 8 Гц, H^5, C_6H_4), 7,48 д (1H, ^3J 8 Гц, H^6, C_6H_4), 7,50 с (1H, H^3, C_6H_4), 7,55 ддд (1H, ^3J 8 и 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^5{}_{Py}$), 7,90 дт (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Py}$), 8,25 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^3{}_{Py}$), 8,82 дд (1H, ^3J 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^6{}_{Py}$), 9,93 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 14,37 (OCH_2CH_3), 64,56 (OCH_2CH_3), 111,72 (C^5, C_6H_4), 123,86 (C^6, C_6H_4), 124,45 (C^3, C_6H_4), 125,82 и 127,47 ($C^4{}_{Py}$ и $C^5{}_{Py}$), 135,27 (C^4, C_6H_4), 137,15 ($C^3{}_{Py}$), 145,23 (C^2, C_6H_4), 146,78 ($C^2{}_{Py}$), 150,09 ($C^6{}_{Py}$), 151,13 (C^1, C_6H_4), 162,59 ($C{=}O_{сл.\ эфир}$), 191,04 ($C{=}O_{альд.}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 272 $[M{+}H]^+$ (100). Найдено, %: C 66,76; H 4,95; N 4,85. $C_{15}H_{13}NO_4$. Вычислено, %: C 66,41; H 4,83; N 5,16. *M* 271,27.

2-Метокси-5-формилфенил пиколинат 6. Выход 86 %, т. пл. 97–98 °С. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 100, 3 080, 3 059, 3 020, 2 926, 2 851, 2 744, 1 757 (C=O), 1 737, 1 686 (C=O), 1 608, 1 578, 1 510, 1 444, 1 281, 1 210, 1 121, 1 072,1 002, 914, 814, 774, 742, 695, 640, 619. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 3,89 с (3H, OCH_3), 7,12 д (1H, ^3J 8,5 Гц, H^5, C_6H_4), 7,56 ддд (1H, ^3J 8 и 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^5{}_{Py}$), 7,74 с (1H, H^3, C_6H_4), 7,81 д (1H, ^3J 8,5 Гц, H^6, C_6H_4), 7,92 дт (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Py}$), 8,27 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^3{}_{Py}$), 8,84 дд (1H, ^3J 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^6{}_{Py}$), 9,88 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 56,23 (OCH_3), 112,07 (C^5, C_6H_4), 123,54 (C^6, C_6H_4), 125,96 и 127,53 ($C^4{}_{Py}$ и $C^5{}_{Py}$), 129,93 (C^4, C_6H_4), 130,26 (C^3, C_6H_4), 137,18 ($C^3{}_{Py}$), 140,26 (C^2, C_6H_4), 146,80 ($C^2{}_{Py}$), 150,14 ($C^6{}_{Py}$), 156,25 (C^1, C_6H_4), 162,92 ($C{=}O_{сл.\ эфир}$), 189,93 ($C{=}O_{альд.}$). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 258 $[M{+}H]^+$ (100). Найдено, %: C 65,70; H 4,58; N 5,21. $C_{14}H_{11}NO_4$. Вычислено, %: C 65,37; H 4,31; N 5,45. *M* 257,25.

(*E*)-Азометины (общая методика) 7–12. Смесь 2 ммоль альдегида **1**–**6** и 0,41 г (2 ммоль) 4-аминоантипирина в 20 мл метанола (для соединения **8** – бензола) кипятили 2 ч. Выпавший после охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали 5 мл охлажденного метанола и сушили на воздухе.

(*E*)-2-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиминометилфенил) пиколинат 7. Не образуется. Происходит омыление сложноэфирной группы.

(*E*)-3-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиминометилфенил) пиколинат 8. Выход 75 %, т. пл. 183–184 °С. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 050, 3 009, 2 955, 2 924, 2 855, 2 810, 1 758, 1 733 (C=O), 1 649 (C=O), 1 573, 1 489, 1 438, 1 305, 1 290, 1 245, 1 232, 1 139, 1 093, 960, 864, 769, 748, 701. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 2,47 с (3H, =C–CH_3), 3,16 с (3H, NCH_3), 7,28 дд (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^5, C_6H_4), 7,30 тт (1H, 2 ^3J 7,5 Гц, 2 ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Ph}$), 7,39 дд (2H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $C^2{}_{Ph} + C^6{}_{Ph}$), 7,47 м (3H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 2 Гц, $H^3{}_{Ph} + H^5{}_{Ph} + H^4$, C_6H_4),7,69 д (1H, ^3J 7,5 Гц, H^6, C_6H_4), 7,57 ддд (1H, ^3J 8 и 4,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^5{}_{Py}$), 7,84 т (1H, 2 ^3J 2 Гц, H^2, C_6H_4), 7,93 тд (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Py}$), 8,30 д (1H, ^3J 8 Гц, $H^3{}_{Py}$), 8,86 д (1H, ^3J 5 Гц, $H^6{}_{Py}$), 9,75 с (1H, $N{=}CH_{имин}$). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 10,06 (=C–CH_3), 35,68 (N–CH_3), 119,67 ($C^4{}_{Ph}$), 123,44 (C^5, C_6H_4), 124,48 (2C, $C^2{}_{Ph} + C^6{}_{Ph}$), 125,90 ($C^4{}_{Py}$), 126,34 (C^1, C_6H_4), 126,98 и 127,42 ($C^3{}_{Py}$ и $C^5{}_{Py}$), 129,18 (2C, $C^3{}_{Ph} + C^5{}_{Ph}$), 129,54 (C^6, C_6H_4), 134,60 (C^3, C_6H_4), 137,22 (C^2, C_6H_4), 137,38 ($C^1{}_{Ph}$), 139,83 ($C^5{}_{пиразолон}$), 147,40 (C^1, C_6H_4), 150,10 ($C^6{}_{Py}$), 151,17 и 152,20 ($C^2{}_{Py}$ и $C^4{}_{пиразолон}$), 155,49 ($N{=}CH_{имин}$), 160,64 ($C{=}O_{амид}$), 163,75 ($C{=}O_{сл.\ эфир}$). Найдено, %: C 70,13; H 4,99; N 13,20. $C_{24}H_{20}N_4O_3$. Вычислено, %: C 69,89; H 4,89; N 13,58. *M* 412,45.

(*E*)-4-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиминометилфенил) пиколинат 9. Выход 75 %, т. пл. 244–245 °С. ИК-спектр, *ν*, см$^{-1}$: 3 080, 3 055, 3 047, 3 035, 2 970, 2 926, 1 758, 1 732 (C=O), 1 635 (C=O), 1 604, 1 594, 1 573, 1 498, 1 487, 1 305, 1 195, 1 165, 1 100, 1 077, 1 040, 870, 830, 765, 744, 697. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 2,47 с (3H, =C–CH_3), 3,13 с (3H, NCH_3), 7,30 м (3H, $H^2 + H^6$, $C_6H_4 + H^4{}_{Ph}$), 7,39 д (2H, ^3J 7 Гц, $C^2{}_{Ph} + C^6{}_{Ph}$), 7,46 т (2H, $C^3{}_{Ph} + C^5{}_{Ph}$), 7,54 ддд (1H, ^3J 8 и 4,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^5{}_{Py}$), 7,90 дт (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^4{}_{Py}$), 7,92 д (2H, ^3J 8,5 Гц, $H^3 + H^5$, C_6H_4), 8,27 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^3{}_{Py}$), 8,83 дд (1H, ^3J 4,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, $H^6{}_{Py}$), 9,76 с (1H, $N{=}CH_{имин}$). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 10,00 (=C–CH_3), 35,71 (NCH_3), 118,38 ($C^4{}_{Ph}$), 121,74 (2C, $C^3 + C^5$, C_6H_4), 124,34 (2C, $C^2{}_{Ph} + C^6{}_{Ph}$), 125,85 ($C^4{}_{Py}$), 126,85 и 127,39 ($C^3{}_{Py}$ и $C^5{}_{Py}$), 129,08 и 129,10 (2C, $C^2 + C^6$, C_6H_4 и 2C, $C^3{}_{Ph} + C^5{}_{Ph}$), 134,66 (C^4, C_6H_4), 135,96

($C^5_{\text{пиразолон}}$), 137,15 (C^1_{Ph}), 147,28 (C^2_{Py}), 150,05 (C^6_{Py}), 152,02 и 152,19 ($C^4_{\text{пиразолон}}$ + C^1, C_6H_4), 155,64 ($N{=}CH_{\text{имин}}$), 160,68 ($C{=}O_{\text{амид}}$), 163,56 ($C{=}O_{\text{сл. эфир}}$). Найдено, %: C 70,17; H 4,98; N 13,22. $C_{24}H_{20}N_4O_3$. Вычислено, %: C 69,89; H 4,89; N 13,58. *M* 412,45.

(*E*)-4-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиминометил-2-метоксифенил) пиколинат 10. Выход 70 %, т. пл. 220–222 °C. ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 099, 3 070, 3 060, 3 005, 2 964, 2 939, 1 752, 1 741 (C=O), 1 644 (C=O), 1 580, 1 497, 1 466, 1 411, 1 303, 1 264, 1 240, 1 188, 1 110, 1 077, 1 030, 855, 755, 742, 702, 620. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 2,48 с (3H, $=C–CH_3$), 3,15 с (3H, NCH_3), 3,88 с (3H, OCH_3), 7,23 д (1H, ^3J 8 Гц, H^6, C_6H_4), 7,32 тт (1H, 2 ^3J 7,5 Гц, 2 ^4J 1,5 Гц, H^4_{Ph}), 7,38 дд (2H, ^3J 7,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, C^2_{Ph} + C^6_{Ph}), 7,42 дд (1H, ^3J 8,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^5, C_6H_4), 7,46 т (2H, 2 ^3J 7,5 Гц, C^3_{Ph} + C^5_{Ph}), 7,52 ддд (1H, ^3J 8 и 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^5_{Py}), 7,56 д (1H, ^4J 1,5 Гц, H^3, C_6H_4), 7,89 дт (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^4_{Py}), 8,27 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^3_{Py}), 8,83 дд (1H, ^3J 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^6_{Py}), 9,74 с (1H, $N{=}CH_{\text{имин}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м.д.: 10,11 ($=C–CH_3$), 35,76 (NCH_3), 55,72 (OCH_3), 110,24 (C^3, C_6H_4), 118,41 (C^4_{Ph}), 121,25 (C^5, C_6H_4), 122,76 (C^4_{Py}), 124,33 (2C, C^2_{Ph} + C^6_{Ph}), 125,89 (C^6, C_6H_4), 126,87 и 127,31 (C^3_{Py} + C^5_{Py}), 129,12 (2C, C^3_{Ph} + C^5_{Ph}), 134,64 ($C^5_{\text{пиразолон}}$), 137,09 (C^1_{Ph}), 141,45 (C^2, C_6H_4), 147,19 (C^2_{Py}), 150,06 (C^6_{Py}), 151,23 и 152,93 ($C^4_{\text{пиразолон}}$ + C^1, C_6H_4), 156,12 ($N{=}CH_{\text{имин}}$), 160,69 ($C{=}O_{\text{амид}}$), 163,05 ($C{=}O_{\text{сл. эфир}}$). Найдено, %: C 68,09; H 5,12; N 12,28. $C_{25}H_{22}N_4O_4$. Вычислено, %: C 67,86; H 5,01; N 12,66. *M* 442.47.

(*E*)-4-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиминометил-2-этоксифенил) пиколинат 11. Выход 65 %, т. пл. 203–205 °C. ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 095, 3 070, 3 055, 3 040, 2 976, 2 920, 1 738 (C=O), 1 630 (C=O), 1 583, 1 491, 1 425, 1 383, 1 303, 1 288, 1 268, 1 242, 1 190, 1 030, 994, 961, 769, 745, 705, 697, 620. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 1,30 т (3H, ^3J 7 Гц, CH_2CH_3), 2,47 с (3H, $=C–CH_3$), 3,14 с (3H, NCH_3), 4,13 к (2H, ^3J 7 Гц, CH_2CH_3), 7,23 д (1H, ^3J 8 Гц, H^6, C_6H_4), 7,31 тт (1H, 2 ^3J 7,5 Гц, 2 ^4J 1,5 Гц, H^4_{Ph}), 7,40 дд (2H, ^3J 7,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, C^2_{Ph} + C^6_{Ph}), 7,43 дд (1H, ^3J 8,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^5, C_6H_4), 7,47 т (2H, 2 ^3J 7,5 Гц, C^3_{Ph} + C^5_{Ph}), 7,54 ддд (1H, ^3J 8 и 5 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^5_{Py}), 7,59 д (1H, , ^4J 1,5 Гц, H^3, C_6H_4), 7,90 дт (1H, 2 ^3J 8 Гц, ^4J 2 Гц, H^4_{Py}), 8,29 дд (1H, ^3J 8 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^3_{Py}), 8,84 дд (1H, ^3J 5 Гц, ^4J 2 Гц, H^6_{Py}), 9,74 с (1H, $N{=}CH_{\text{имин}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 10,11 ($=C–CH_3$), 14,56 (CH_2CH_3), 35,67 (NCH_3), 64,30 (CH_2CH_3), 111,45 (C^3, C_6H_4), 118,31 (C^4_{Ph}), 121,04 (C^5, C_6H_4), 122,66 (C^4_{Py}), 124,41 (2C, C^2_{Ph} + C^6_{Ph}), 125,73 (C^6, C_6H_4), 126,93 и 127,24 (C^3_{Py} + C^5_{Py}), 129,11 (2C, C^3_{Ph} + C^5_{Ph}), 134,52 ($C^5_{\text{пиразолон}}$), 137,09 (C^1_{Ph}), 141,75 (C^2, C_6H_4), 147,21 (C^2_{Py}), 149,99 (C^6_{Py}), 150,51 и 151,78 ($C^4_{\text{пиразолон}}$ + C^1, C_6H_4), 156,15 ($N{=}CH_{\text{имин}}$), 160,62 ($C{=}O_{\text{амид}}$), 162,99 ($C{=}O_{\text{сл. эфир}}$). Найдено, %: C 68,79; H 5,45; N 11,92. $C_{26}H_{24}N_4O_4$. Вычислено, %: C 68,41; H 5,30; N 12,27. *M* 456,50.

(*E*)-5-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1*H*-пиразол-4-илиминометил-2-метоксифенил) пиколинат 12. Выход 73 %, т. пл. 206–208 °C. ИК-спектр, *ν*, $см^{-1}$: 3 056, 3 045, 2 999, 2 936, 2 839, 1 747 (C=O), 1 650 (C=O), 1 607, 1 588, 1 574, 1 510, 1 439, 1 278, 1 259, 1 217, 1 125, 1 086, 1 021, 962, 822, 759, 747, 703, 696, 585. Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д.: 2,44 с (3H, $=C–CH_3$), 3,12 с (3H, NCH_3), 3,84 с (3H, OCH_3), 7,02 д (1H, ^3J 8 Гц, H^5, C_6H_4), 7,30 т (1H, 2 ^3J 7 Гц, H^4_{Ph}), 7,39 д (2H, ^3J 7 Гц, C^2_{Ph} + C^6_{Ph}), 7,46 т (2H, C^3_{Ph} + C^5_{Ph}), 7,55 ддд (1H, ^3J 8 и 4,5 Гц, ^4J 1,5 Гц, H^5_{Py}), 7,63 д (1H, ^3J 8,5 Гц, H^6, C_6H_4), 7,87 с (1H, H^3, C_6H_4), 7,91 т (1H, 2 ^3J 8 Гц, H^4_{Py}), 8,29 д (1H, ^3J 8 Гц, H^3_{Py}), 8,84 д (1H, ^3J 4,5 Гц, H^6_{Py}), 9,68 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $CDCl_3$), δ, м д.: 9,90 ($=C–CH_3$), 35,92 (NCH_3), 56,09 (OCH_3), 118,68 (C^4_{Ph}), 120,82 (C^5, C_6H_4), 124,43 (2C, C^2_{Ph} + C^6_{Ph}), 126,02 (C^4_{Py}), 126,92 и 127,42 (C^3_{Py} + C^5_{Py}), 128,21 (C^6, C_6H_4), 135,51 (C^3, C_6H_4), 129,22 (2C, C^3_{Ph} + C^5_{Ph}), 131,58 (C^4, C_6H_4), 134,83 ($C^5_{\text{пиразолон}}$), 137,24 (C^1_{Ph}), 140,27 (C^2, C_6H_4), 147,38 (C^2_{Py}), 150,18 (C^6_{Py}), 151,92 и 152,83 ($C^4_{\text{пиразолон}}$ + C^1, C_6H_4), 155,62 ($N{=}CH_{\text{имин}}$), 160,95 ($C{=}O_{\text{амид}}$), 163,20 ($C{=}O_{\text{сл. эфир}}$). Найдено, %: C 68,13; H 5,16; N 12,34. $C_{25}H_{22}N_4O_4$. Вычислено, %: C 67,86; H 5,01; N 12,66. *M* 442,47.

Список использованных источников

1. Anti-infectious activity of tryptophan metabolites in the L-triptophan – L-kynurenine pathway / K. Nauri, N. Noguchi, A. Saito [at al.] // Biological and Pharmaceutical Bulletin. – 2009. – № 1. – P. 41–44. https://doi.org/10.1248/bpb.32.41

2. Nuclear magnetic resonance (NMR) studies on the biosynthesis of fusaric acid from *Fusarium oxysporum* f. sp. *vasinfectum* / R. D. Stipanovic, M. H. Wheeler, L. S. Puckhaber [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2011. – Vol. 59, № 10. – P. 5351–5356. https://doi.org/10.1021/jf200628r

3. Синтез, свойства и биологическая активность амидов пиридин-2-карбоновой кислоты / В. Д. Бояршинов, А. И. Михалев, С. В. Ухов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9, ч. 3. – С. 606–610. – URL: https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=34896 (дата обращения: 29.07.2024).

4. Синтез и противомикробная активность эфиров и амидов пиридин-2-карбоновой кислоты / В В. Д. Бояршинов, А. И. Михалев, С. В. Ухов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11, ч. 1. – С. 105–109. – URL: https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=35486 (дата обращения: 29.07.2024).

5. Picolinic acid is a broad-spectrum inhibitor of enveloped virus entry that restricts SARS-CoV-2 and influenza A virus *in vivo* / R. Narayan, M. Sharma, R. Yadav [at al.] // Cell Reports Medicine. – 2023. – Vol. 4, № 8. – Art. 101127. https://doi.org/10.1016/j.xcrm.2023.101127

6. Pyrazolone structural motif in medicinal chemistry: retrospect and prospect / Z. Zhao, X. Dai, C. Li [et al.] // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2020. – Vol. 186. – Art. 111893. https://doi.org/https://doi.org/10.1016%2Fj.ejmech.2019.111893

7. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M. W. Shmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz [et al.] // Journal of Computational Chemistry. – 1993. – Vol. 14, № 7. – P. 1347–1363. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112

8. Putz, M. V. DFT chemical reactivity driven by biological activity: applications for the toxicological fate of chlorinated PAHs / M. V. Putz, A. M. Putz // Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry / ed. M. V. Putz, M. P. Mingos. – Berlin : Springer Link, 2013. – P. 181–231. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32750-6_6

9. Дьюар, М. Теория возмущений молекулярных орбиталей / М. Дьюар. – М. : Мир, 1977. – 696 с.

10. Alkaloid-Based Isoxazolylureas: Synthesis and Effect in Combination with Anticancer Drugs on C6 Rat Glioma Model Cell / G. K. Mukusheva, R. I. Jalmakhanbetova, A. Z. Shaibek [et al.] // Molecules. – 2024. – Vol. 29, iss. 14. – Art. 3246. https://doi.org/10.3390/molecules29143246

11. Квантово-химическое моделирование трехкомпонентной системы цисплатин–фуллеренол–хинин / Е. А. Дикусар, А. Л. Пушкарчук, Т. В. Безъязычная [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2024. – Т. 91, № 4. – С. 563–570.

12. Физико-химические и электрохимические аспекты функционирования биологических мембран / Ю. А. Ермаков, В. С. Соколов, С. А. Акимов, О. В. Батищев // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 3. – С. 342–348. https://doi.org/10.31857/S0044453720030085

References

1. Nauri K., Noguchi N., Saito A., Kakimi K., Motomura N., Kubo K., Takamoto S., Sasatsu M. Anti-infectious activity of tryptophan metabolites in the L-triptophan – L-kynurenine pathway. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 2009, no. 1, pp. 41–44. https://doi.org/10.1248/bpb.32.41

2. Stipanovic R. D., Wheeler M. H., Puckhaber L. S., Liu J., Bell A. A., Williams H. J. Nuclear magnetic resonance (NMR) studies on the biosynthesis of fusaric acid from *Fusarium oxysporum* f. sp. *vasinfectum*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, vol. 59, no. 10, pp. 5351–5356. https://doi.org/10.1021/jf200628r

3. Boyarshinov V. D., Mihalev A. I., Ukhov S. V. S. V., Yushkova T. A., Mahmudov R. R. Sintez, svojstva i biologicheskaya aktivnost amidov piridin-2-karbonovoj kisloty. *Fundamentalnye issledovaniya = Fundamental research*, 2014, no. 9, part 3, pp. 606–610. Available at: https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=34896 (accessed 29 July 2024) (in Russian).

4. Boyarshinov V. D., Mihalev A. I., Uhov S. V., Novikova V. V., Danilov Yu. L. Sintez i protivomikrobnaya aktivnost efirov i amidov piridin-2-karbonovoj kisloty. *Fundamentalnye issledovaniya = Fundamental research*, 2014, no. 11, part 1, pp. 105–109. Available at: https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=35486 (accessed 29 July 2024) (in Russian).

5. Narayan R., Sharma M., Yadav R., Biji A., Khatun O., Kaur S., Kanojia A., Joy C. M., Rajmani R., Sharma P. R., Jeyasankar S., Rani P., Shandil R. K., Narayanan S., Rao D. C., Satchidanandam V., Das S., Agarwal R., Tripathi S. Picolinic acid is a broad-spectrum inhibitor of enveloped virus entry that restricts SARS-CoV-2 and influenza A virus *in vivo*. *Cell Reports Medicine*, 2023, vol. 4, no. 8, art. 101127. https://doi.org/10.1016/j.xcrm.2023.101127

6. Zhao Z., Dai X., Li C., Wang X., Tian J., Feng Y., Xie J., Ma C., Nie Z., Fan P., Qian M., He X., Wu S., Zhang Y., Zheng X. Pyrazolone structural motif in medicinal chemistry: Retrospect and prospect. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, vol. 186, art. 111893. https://doi.org/10.1016%2Fj.ejmech.2019.111893

7. Shmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Midus T. L., Dupnis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 7, pp. 1347–1363. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112

8. Putz M. V., Putz A. M. DFT chemical reactivity driven by biological activity: applications for the toxicological fate of chlorinated PAHs. Putz M. V., Mingos M. P. (eds.). *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry*. Berlin, Springer Link, 2013, pp. 181–231. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32750-6_6

9. Dewar M. Y. S. *The PMO theory of organic chemistry*. New York, NY, Springer, 1975. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4404-9

10. Mukusheva G. K., Jalmakhanbetova R. I., Shaibek A. Z., Nurmaganbetova M. S., Zhasymbekova A. R., Nurkenov O. A., Akishina E. A., Kolesnik I. A., Dikusar E. A., Terpinskaya T. I., Kulchitsky V. A., Potkin V. I., Pushkachuk A. L., Lyakhov D. A., Michels D. L. Alkaloid-Based Isoxazolylureas: Synthesis and Effect in Combination with Anticancer Drugs on C6 Rat Glioma Model Cell. *Molecules*, 2024, vol. 29, no. 14, art. 3246. https://doi.org/10.3390/molecules29143246

11. Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Akishina E. A., Soldatov A. G., Kuten S. A., Ermak D. V., Pivovarchik T. S., Migas D. B., Styopin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya., Kulchitskiy V. A., Mukusheva G. K., Aliyeva M. R.,

Potkin V. I. Quantum Chemical Modeling of Three-Component System Cisplatin–Fullerenol–Quinine System. *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 91, no. 4, pp. 796–802. https://doi.org/10.1007/s10812-024-01787-9

12. Ermakov Yu. A., Sokolov V. S., Akimov S. A., Batishchev O. V. Physicochemical and Electrochemical Aspects of the Functioning of Biological Membranes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, vol. 94, no. 3, 471–476 (in Russian). https://doi.org/10.1134/s0036024420030085

Информация об авторах

Дикусар Евгений Анатольевич – кандидат химических науке, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evgen_58@mail.ru

Акишина Екатерина Александровна – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

Маргун Екатерина Николаевна – младший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: margunen0555@gmail.com

Жуковская Нелия Александровна – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: neliya_zhukovskaya@mail.ru

Колесник Ирина Андреевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irynakolesnik93@gmail.com

Ковальская Светлана Степановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kovalskaya_61@mail.ru

Поткин Владимир Иванович – академик, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Dikusar Evgenij A. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evgen_58@mail.ru

Akishina Ekaterina A. – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

Margun Ekaterina N. – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: margunen0555@gmail.com

Zukovskaya Neliy A. – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: neliya_zhukovskaya@mail.ru

Kolesnik Irina An. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistryof the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irynakolesnik93@gmail.com

Koval'skaya Svetlana S. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kovalskaya_61@mail.ru

Potkin Vladimir I. – Academician, Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 57.083.3
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-132-141

Поступила в редакцию 14.11.2025
Received 14.11.2025

Е. П. Киселева, К. И. Михайлопуло, О. В. Свиридов

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

КОНСТРУКЦИЯ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВОЙ ИММУНОФЕРМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ *LISTERIA MONOCYTOGENES* В МОЛОКЕ

Аннотация. Разработана тест-система для обнаружения *Listeria monocytogenes* в культуральной среде, основанная на принципе конкурентного иммуноферментного анализа и имеющая аналитическую чувствительность $1 \cdot 10^4$ КОЕ/мл. Тест-система отличается от известных аналогов (коммерческих и описанных в научных исследованиях) двумя конструктивными особенностями: цитозоль клеток *Listeria monocytogenes* (мембранно-свободная фракция) иммобилизован на твердой фазе; анализируемым биоматериалом является среда, в которой выращивались бактерии. Адаптация данной тест-системы к иммуноферментному анализу *Listeria monocytogenes* в молоке выявила выраженный матричный эффект, который не устранялся традиционными методами. При добавлении молока в калибровочные пробы непосредственно перед проведением иммуноферментного анализа сохранена аналитическая чувствительность, равная $1 \cdot 10^4$ КОЕ/мл.

Ключевые слова: конкурентный иммуноферментный анализ, *Listeria monocytogenes*, моноклональные антитела, молоко

Для цитирования. Киселева, Е. П. Конструкция и аналитические характеристики новой иммуноферментной системы для обнаружения *Listeria monocytogenes* в молоке / Е. П. Киселева, К. И. Михайлопуло, О. В. Свиридов // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 2. – С. 132–141. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-132-141

E. P. Kiseleva, K. I. Mikhailopulo, O. V. Sviridov

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

DESIGN AND ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF A NEW ENZYME-LINKED IMMUNOSORBENT ASSAY SYSTEM FOR THE DETECTION OF *LISTERIA MONOCYTOGENES* IN MILK

Abstract. Detection of *Listeria monocytogenes* (LM) in foods is topical due to known cases of listeriosis epidemics. Immunochemical methods including ELISA are widely used for LM detection. Traditionally, commercial ELISA kits for LM detection in foods are based on sandwich technique, detect antigens of bacterial cell membrane, have analytical sensitivity ~ 10^5 CFU/mL, and the analyzed biomaterial is cells + medium. We elaborated competitive ELISA test for LM detection in foods with analytical sensitivity $1 \cdot 10^4$ CFU/mL. The test system differs from known analogues (commercial and described in research studies) by two design features: the membrane-free fraction of LM cells (cytosol) is immobilized on the solid |phase; the analyzed biomaterial is the medium in which the bacteria were grown. Adaptation of this test system to the ELISA detection of LM in milk revealed a pronounced matrix effect that could not be eliminated by conventional methods. We addressed this issue by adding milk to the calibration samples immediately before performing the ELISA, maintaining an analytical sensitivity of $1 \cdot 10^4$ CFU/mL.

Keywords: competitive enzyme immunoassay, *Listeria monocytogenes*, monoclonal antibodies, milk

For citation. Kiseleva E. P., Mikhailopulo K. I., Sviridov O. V. Design and analytical characteristics of a new enzyme-linked immunosorbent assay system for the detection of *Listeria monocytogenes* in milk. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya biyalagichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 2, pp. 132–141 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-132-141

© Киселева Е. П., Михайлопуло К. И., Свиридов О. В., 2026

Введение. Обнаружение *Listeria monocytogenes* (LM) в продуктах питания актуально в связи с известными случаями эпидемий листериоза [1–3]. Минимальная инфекционная доза LM составляет 100 колониеобразующих единиц (КОЕ) на грамм пищи; общая инфекционная доза LM для здорового человека находится в диапазоне 10^7–10^9 КОЕ/г, а диапазон риска заражения составляет 10^5–10^7 КОЕ/г [4]. В соответствии с принятыми нормами LM должна отсутствовать в образце массой 25 г готовой к употреблению пищи [5].

Для обнаружения LM широко используются иммунохимические методы, включая иммуноферментный анализ (ИФА). Традиционно коммерческие наборы, основанные на ИФА в формате «сэндвич», выявляют антигены LM, находящиеся в клеточной мембране бактерий. Анализируемый биоматериал представляет собой клетки и питательную среду. Подтверждением служат 11 коммерческих иммунохимических наборов реагентов для обнаружения *Listeria* spp. и/или LM в продуктах питания (Solus *Listeria* ELISA, Solus *Listeria monocytogenes* ELISA, TRANSIA Plate *Listeria* и др.), зарегистрированных во Французской ассоциации по стандартизации (Association Française de Normalisation, AFNOR), являющейся членом Международной организации по стандартизации от Франции [6]. Указанные наборы реагентов представляют собой ИФА-тесты в формате «сэндвич» с колориметрической/флуориметрической детекцией.

Как правило, аналитическая чувствительность описанных в литературе и коммерческих тест-систем для обнаружения LM в продуктах питания методом ИФА составляет 10^5–10^6 КОЕ/мл [7]. Более высокая чувствительность ИФА для обнаружения бактерии достигалась при использовании мАт, полученных в результате иммунизации мышей рекомбинантными белками LM, а именно интерналином G (предел обнаружения равен 32 нг/мг для белка InlG или 7 875,83 КОЕ/мл LM) [8], интерналином A и B (предел обнаружения 10^3 КОЕ/мл LM) [9], белком p60, секретируемым LM (предел обнаружения 10^3 КОЕ/мл LM) [10].

Ранее нами разработана тест-система для обнаружения LM в продуктах питания методом конкурентного ИФА с аналитической чувствительностью $1 \cdot 10^4$ КОЕ/мл и коэффициентом вариации 6 ± 2 % [11]. Для выявления бактерии использовали коммерческие моноклональные антитела (мАт) LZG7, взаимодействующие с неидентифицированным мембранным белком LM с молекулярной массой 23 кДа (Pr_{23}) (производитель мАт LZG7 использовал в качестве иммуногена целые клетки LM).

Тест-система отличается от известных аналогов (коммерческих и описанных в научных исследованиях) двумя конструктивными особенностями: мембранно-свободная фракция клеток LM (МСФ, цитозоль) иммобилизована на твердой фазе; анализируемым биоматериалом является среда, в которой выращивались бактерии.

Указанные выше особенности тест-системы основаны на установлении пропорции распределения целевого антигена Pr_{23} в системе цитозоль–мембрана клетки–среда, установленной методами прямого и конкурентного ИФА с использованием мАт LZG7 в качестве детектирующего реагента [11]. Приняв общее количество Pr_{23} в системе равным 100 %, показано, что максимальная концентрация Pr_{23} наблюдается в МСФ – 67,82–92,15 % в зависимости от серотипа LM (1/2a, 1/2c, 4b). Мембрана клетки содержит не более 2 % Pr_{23}, а среда – 6,83–30,83 % Pr_{23} [11].

Преимуществами иммобилизации МСФ по сравнению с клетками или мембранами являются, во-первых, значительно более высокая концентрация антигена, чем в мембранах, а следовательно, и на поверхности клеток, во-вторых, истинный раствор, а не суспензия, что обеспечивает равномерность покрытия и снижает значения коэффициента вариации. Преимущества использования в качестве анализируемого биоматериала среды (в противоположность биоматериалу клетки + среда) те же, что указаны выше; результатом также является снижение значения коэффициента вариации.

Цель работы – адаптация тест-системы для обнаружения LM в молоке.

Материалы и методы. ***Бактерии.*** В работе использовали LM серотипов 4b, 1/2a и 1/2c, полученные в Республиканском научно-практическом центре эпидемиологии и микробиологии (Минск, Беларусь). Бактерии сначала выращивали на оксфордском агаре (Sigma-Aldrich, США), а затем высевали на среду триптон-соевый агар (ТСА) (Biomedia, Россия). Для каждой среды инкубацию проводили при температуре 37 ± 1 °C в течение 24 ± 3 ч. Бактерии смывали с чашек Петри 0,9%-м раствором NaCl.

Бактерии идентифицировали с помощью автоматического микробного анализатора VITEK-2 Compact (BioMérieux, SA, Франция). Подсчет клеток проводили с помощью камеры Горяева. Концентрация клеток в зависимости от серотипа составила (0,4–0,9) · 10^9 КОЕ/мл.

После промывки собранные бактерии инактивировали нагреванием при 80 °С в течение 20 мин, что подтверждалось отсутствием роста LM в указанных питательных средах. Бактерии хранили в 0,2%-м растворе мертиолята при температуре 4 °С для использования в ИФА.

Антитела. Использовали мАт LZG7 (Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения). На основании результатов, полученных с помощью электрофореза в 15 % SDS-ПААГ в восстанавливающих условиях с последующим иммуноблоттингом, производитель мАт LZG7 утверждает, что они взаимодействуют с неидентифицированным белком LM с молекулярной массой 23 кДа (далее Pr_{23}), присутствующим в лизате клеток и клеточной мембране.

Буферные растворы были такими же, как и в предыдущем исследовании [12]. Инкубационный буфер (ИБ) – 0,05 М Трис, pH 7,7; 0,15 М NaCl; 0,01 % Твин 20; 0,1 % бычьего сывороточного альбумина (БСА); 0,1 % казеин-пептон; 0,1 % эуксил К-100. Промывочный буфер (ПБ) – 0,025 М Трис, pH 7,7; 0,15 М NaCl; 0,1 % Твин 20. Буфер для адсорбции (АБ) цитозоля LM в лунках микропланшета – 0,01 М фосфат натрия, pH 7,5. Раствор для стабилизации покрытия (РСП) – 0,05 М фосфат натрия, pH 7,5; 0,15 М NaCl; 5 % сахарозы; 2 % сорбита; 0,1 % БСА; 0,05 % Твин 20 и 0,1 % NaN_3.

Микропланшеты и их функционализация. Во всех тестах ИФА использовались микропланшеты Greiner Bio-One (арт. 762071, 12xF8, полистирол, F-дно, прозрачные, с высокой степенью связывания, Microlon® 600).

Функционализацию микропланшетов проводили следующим образом. МСФ одного из серотипов LM (1/2a, 1/2c, 4b), полученную как указано в работе [11], раствор в АБ, D_{260} = 2,5 в кювете с длиной оптического пути 1 см вносили в лунки микропланшета (100 мкл на лунку) и выдерживали при комнатной температуре в течение ночи. Содержимое лунок удаляли, планшет промывали пять раз по 250 мкл на лунку ПБ. РСП вносили во все лунки (200 мкл на лунку) и выдерживали при комнатной температуре в течение ночи. Содержимое лунок удаляли. Планшеты высушивали при комнатной температуре в течение ночи и запечатывали с помощью вакуумного упаковщика HVC-260T/1A (Hualian, Китай).

Конкурентный ИФА для детекции LM в культуральной среде. Калибровочные пробы (n = 9) готовили методом серийных разведений (коэффициент разведения 3). В качестве исходного материала использовались среда LM 1/2a, среда LM 1/2c, среда LM 4b и ИБ. Концентрации калибровочных проб – ($7{,}6 \cdot 10^3$ – $5{,}0 \cdot 10^7$) КОЕ/мл.

Раствор мАт LZG7 был приготовлен с использованием ИБ; концентрация составила 0,5 мкг/мл, что в два раза превышало конечную концентрацию, ожидаемую в лунке.

Калибровочные пробы B_1–B_9 добавляли в соответствующие лунки планшета (по 50 мкл на лунку, в дубликатах). ИБ добавляли в одну пару лунок (по 50 мкл на лунку, проба B_0). Раствор мАт LZG7 добавляли во все лунки B_n и B_0 (по 50 мкл на лунку) с помощью многоканальной пипетки.

Микропланшет оставляли на ночь при комнатной температуре (1-й этап ИФА). Содержимое лунок удаляли, а лунки промывали ПБ (по 250 мкл на лунку) три раза.

В каждую лунку добавляли по 100 мкл раствора конъюгата «поликлональные Ат козы против иммуноглобулинов мыши–пероксидаза хрена» (GaM-HRP) (Sigma-Aldrich, США) с заранее выбранным титром и инкубировали в течение 1 ч при 37 °С (2-й этап ИФА). Содержимое лунок удаляли, а планшет промывали, как описано выше.

Ферментативная реакция HRP была проведена и остановлена, значения оптической плотности при длине волны 450 нм (density, D_{450}) раствора в лунках были измерены [12]. Для каждой серии лунок значения B_n/B_0 (%) были рассчитаны в Excel. Была проведена серия из трех независимых экспериментов одним и тем же исследователем.

Конкурентный ИФА для детекции LM в молоке. В работе использовали семь образцов молока, произведенного в Республике Беларусь: молоко питьевое стерилизованное для детского питания жирностью 3,2 % (ОАО «Рогачевский молочноконсервный комбинат», Рогачев (образец 1), ОАО «Беллакт», Волковыск (образец 2), ОАО «Минский молочный завод № 3», Минск

(образец 5)), молоко питьевое ультрапастеризованное для детского питания жирностью 3,5 % (ОАО «Бабушкина крынка», Могилев (образец 4)), молоко питьевое стерилизованное жирностью 3,2 % (ОАО «Бабушкина крынка», Могилев (образец 3)), молоко питьевое пастеризованное «Минская марка» жирностью 3,3 % (ОАО «Минский молочный завод № 1», Минск (образец 6)), молоко питьевое ультрапастеризованное «Брест-Литовск» жирностью 3,6 % (ОАО «Савушкин продукт», Брест (образец 7)).

Из молока удаляли жир. Для этого по 10 мл каждого вида молока помещали в центрифужные пробирки и центрифугировали при 4 800 g в течение 15 мин при температуре 10 °С на центрифуге Beckman Coulter Microfuge 18 (Sigma, Германия). Жировую пленку с поверхности молока удаляли шпателем.

Каждый вид обезжиренного молока разливали в отдельные флаконы по 2 мл и лиофилизировали с помощью сушки Free Zone 12 Dryer (Labconco, США). Непосредственно перед ИФА образцы обезжиренного молока восстанавливали, добавляя в каждый флакон по 2 мл дистиллированной воды и перемешивая до полного растворения.

Помимо ИБ, состав которого указан выше, использовали буферные растворы, отличающиеся наличием дополнительных компонентов или иной концентрацией уже присутствующих в ИБ компонентов, а именно: 0,1 % Твин (ИБ1), 0,1 % дезоксихолат натрия (ИБ2), 0,35 М NaCl (ИБ3).

В каждый ИБ (ИБ, ИБ1, ИБ2, ИБ3) добавляли восстановленное обезжиренное молоко до концентрации 10 % в конечном объеме. Растворы ИБ, содержащие 1 и 0,2 % обезжиренного молока, готовили методом серийных разведений. Растворы обозначали как ИБ+ОМ, ИБ1+ОМ, ИБ2+ОМ, ИБ3+ОМ, где концентрация обезжиренного молока указывалась в процентах.

Использовали те же функционализированные микропланшеты. Калибровочные пробы (B_0, B_1–B_9), приготовленные с использованием вышеупомянутых ИБ (ИБ, ИБ1, ИБ2, ИБ3), добавляли в соответствующие лунки планшета (по 50 мкл на лунку, в двух повторах) в соответствии с заранее разработанной схемой. Раствор мАт LZG7 (во всех случаях в ИБ) добавляли во все лунки B_n и B_0 (по 50 мкл на лунку, 0,25 мкг/мл мАт в конечном объеме в лунке) с помощью многоканальной пипетки.

Микропланшет оставляли на ночь при комнатной температуре (1-я стадия ИФА). Содержимое лунок удаляли; лунки промывали и завершали ИФА, как описано выше. Для каждой серии лунок значения B_n/B_0 (%) рассчитывали в Excel. Была проведена серия из трех независимых экспериментов одним и тем же исследователем.

Аналитическая чувствительность (нижний предел обнаружения) и коэффициент вариации конкурентного ИФА-теста. Аналитическую чувствительность (нижний предел обнаружения) ИФА-теста определяли с помощью графика в координатах *Oy* – D_{450}, *Ox* – концентрация клеток, КОЕ/мл. Сначала рассчитывали значения стандартного отклонения (standard deviation, *SD*) по формуле (1) для препаратов «среда», соответствующих концентрации клеток LM, равной $5 \cdot 10^7$ КОЕ/мл, в каждой повторности по 12:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(B_i - \overline{B})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

где B_i – значение D_{450} каждого измерения в лунках с образцом; $\overline{B}$ – среднее арифметическое значение D_{450} в лунках с образцом; n – количество измерений.

Далее строили калибровочный график в системе координат *Oy* – D_{450}, *Ox* – концентрация аналита, lg (КОЕ/мл), и от точки B_0 вниз по оси *Oy* откладывали отрезок, равный $3 \cdot SD$. Через полученную точку проводили прямую, параллельную оси *Ox*, до пересечения с калибровочной кривой. Координата этой точки на оси *Ox* соответствовала искомому значению аналитической чувствительности.

Коэффициент вариации (coefficient of variation, *CV*, относительное стандартное отклонение, %), рассчитывали по формуле (2):

$$CV = SD / \overline{B} \cdot 100, \quad (2)$$

где *SD* – стандартное отклонение; $\overline{B}$ – среднее арифметическое значение D_{450} в лунках с образцом.

Результаты и их обсуждение. ***Конструкция тест-системы для конкурентного ИФА LM.*** Использовались серотипы LM 4b, 1/2a и 1/2c (Республиканский научно-практический центр эпидемиологии и микробиологии, Беларусь), поскольку они представляют собой большинство клинических изолятов и изолятов из образцов продуктов питания, продаваемых в розничных магазинах. Для выявления LM использовали мАт LZG7 (Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения, Россия). Производитель мАт LZG7 заявляет, что они взаимодействуют с неидентифицированным мембранным белком LM с молекулярной массой 23 кДа (Pr_{23}).

Конструкция тест-системы представлена на рис. 1. МСФ иммобилизовали на твердой фазе в заранее подобранном разведении (титр 1/50 от исходного препарата МСФ). На 1-й стадии анализа МСФ инкубировали с мАт LZG7 (в заранее подобранной концентрации 0,25 мкг/мл) в присутствии конкуратора (калибровочные пробы или анализируемые образцы (среда)). На 2-й стадии анализа детектировали мАт LZG7 в составе иммунных комплексов с иммобилизованным Pr_{23} с использованием конъюгата GaM-HRP. Количество иммунных комплексов на твердой фазе было обратно пропорционально концентрации Pr_{23} в калибровочных пробах или анализируемых образцах.

Калибровочные графики тест-системы для обнаружения LM в культуральной среде методом конкурентного ИФА представлены на рис. 2. Очевидно, что высокая аналитическая чувствительность, равная $1 \cdot 10^4$ КОЕ/мл, достигалась на 1-й стадии ИФА при комнатной температуре в течение ночи. Более быстрый анализ, популярный среди потребителей коммерческих ИФА-наборов для детекции патогенов в продуктах питания (1-я стадия ИФА при 37 °С в течение 2 ч), приводил к снижению аналитической чувствительности до $4 \cdot 10^5$ КОЕ/мл, типичной для аналогичных тест-систем, описанных в других работах в соответствии с обзором [7].

Конкурентный ИФА для обнаружения LM в молоке. Адаптируя ИФА-тест для использования специалистами по контролю качества пищи, остановились на молоке, поскольку молоко и молочные продукты наряду с мясными занимают первые места в списке продуктов, вызывающих зарегистрированные вспышки листериоза [7, 13].

Согласно инструкциям по применению коммерческих наборов реагентов для обнаружения листерий в продуктах питания методом ИФА (например, BACSpec *Listeria* и Solus *Listeria* ELISA [6]) выращивание бактерий осуществляется в два этапа.

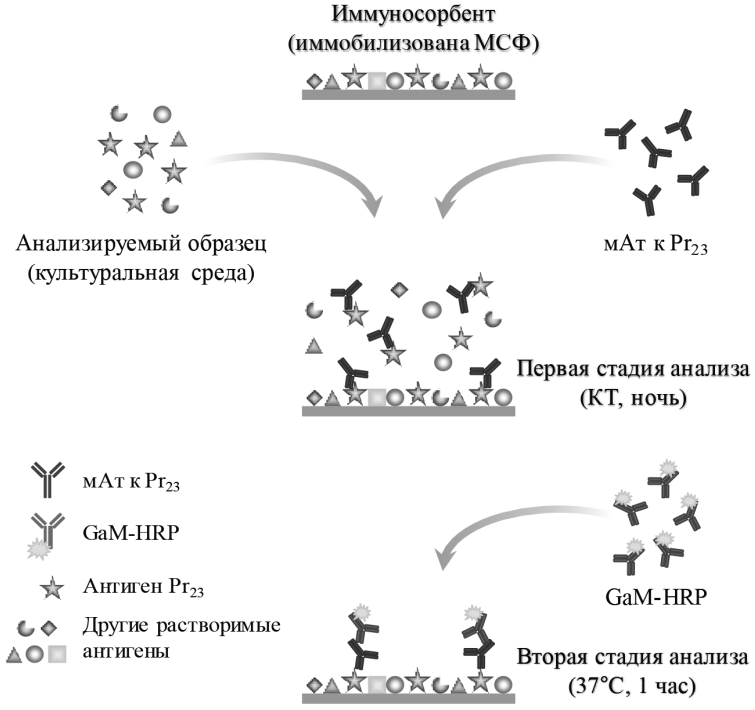


Рис. 1. Конструкция тест-системы для обнаружения LM в культуральной среде методом конкурентного ИФА

Fig. 1. Design of a test system for detecting LM in a culture medium by competitive ELISA

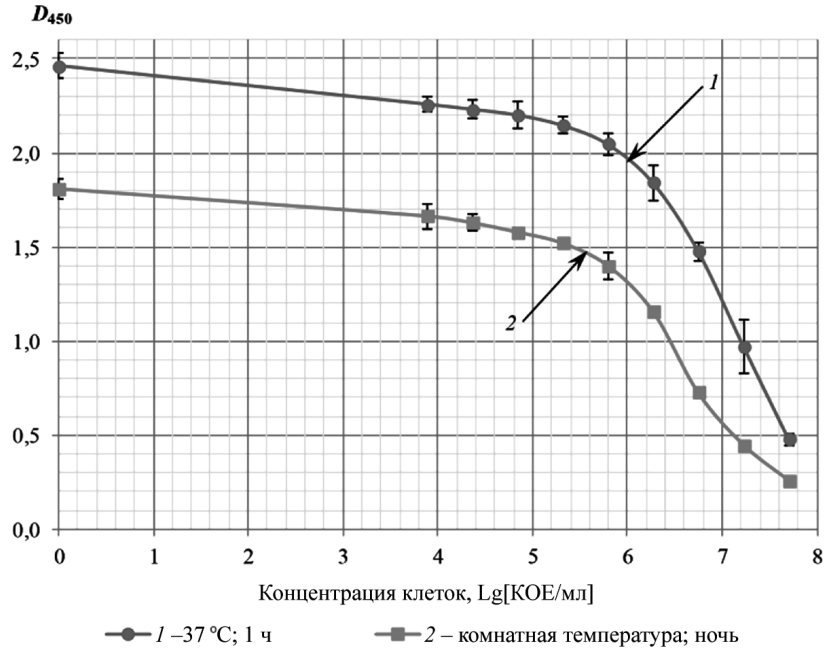


Рис. 2. Калибровочные графики конкурентного ИФА для обнаружения LM в культуральной среде (МСФ серотипа 1/2a LM была иммобилизована; 1-ю стадию ИФА (образование иммунных комплексов) проводили при температуре 37 °С в течение 1 ч со встряхиванием (*1*) или при комнатной температуре в течение ночи без встряхивания (*2*); значения SD рассчитывали стандартным методом; значения 3SD использовали для расчета аналитической чувствительности графическим методом)

Fig. 2. Calibration curves of competitive ELISA for LM detection in culture medium (membrane free fraction of 1/2a LM serotype was immobilized; the first stage of ELISA (immune complex formation) was performed at 37 °C for 1 hour with shaking (*1*) or at room temperature overnight without shaking (*2*); SD values were calculated using the standard method; 3SD values were used to calculate analytical sensitivity using the graphical method)

На первом этапе (предварительное обогащение) *x* граммов исследуемого образца гомогенизируют и инкубируют в течение 24 ± 2 ч в 9*x* мл среды Listeria Half-Fraser Broth при температуре 30 ± 1 °С (концентрация образца продукта питания составляет 10 %). На втором (селективное обогащение) – 0,2 мл/0,25 мл обогащенного образца (BACSpec Listeria/Solus Listeria ELISA) переносят в 10 мл Rapid Enrichment Listeria Media (RELM) и инкубируют в течение 24 ± 2 ч при температуре 30 ± 1 °С (концентрация образца продукта питания составляет 0,2–0,25 %). Затем в лунки ИФА-планшета вносят по 0,1 мл каждого прокипяченного охлажденного образца.

Исследовалось влияние молока на взаимодействие мАт LZG7 с иммобилизованным Pr_{35}, содержащимся в МСФ LM. Для этого каждый из семи видов обезжиренного молока добавляли в ИБ (концентрация обезжиренного молока в конечном объеме 0,2, 1 и 10 %), после чего эти растворы вносили в лунки планшета с иммобилизованной МСФ LM 1/2a в количестве 50 мкл на лунку. Затем в каждую лунку добавляли мАт LZG7 (по 50 мкл на лунку, в ИБ, в концентрации 0,25 мкг/мл, выбранной в качестве оптимальной). Оказалось, что обезжиренное молоко в концентрации 0,2, 1 и 10 % вызывает значительное снижение связывания мАт LZG7 с иммобилизованным Pr_{35}, содержащимся в МСФ LM, причем количественный эффект снижения одинаков для 1 и 10 % обезжиренного молока. При всех концентрациях обезжиренного молока его эффект почти не зависит от образца молока (n = 7) (рис. 3, *а*).

Наблюдаемое явление известно как матричный эффект, то есть влияние компонентов образца, кроме целевого аналита, на результаты анализа. Мы предположили, что компоненты молока неспецифически взаимодействуют с иммобилизованным антигеном/другими компонентами иммобилизованного МСФ/мАт LZG7, предотвращая образование иммунного комплекса. Традиционным методом снижения неспецифических взаимодействий в ИФА является использование относительно высоких концентраций NaCl (0,35 против 0,15 М) и детергентов (0,2 % Твин

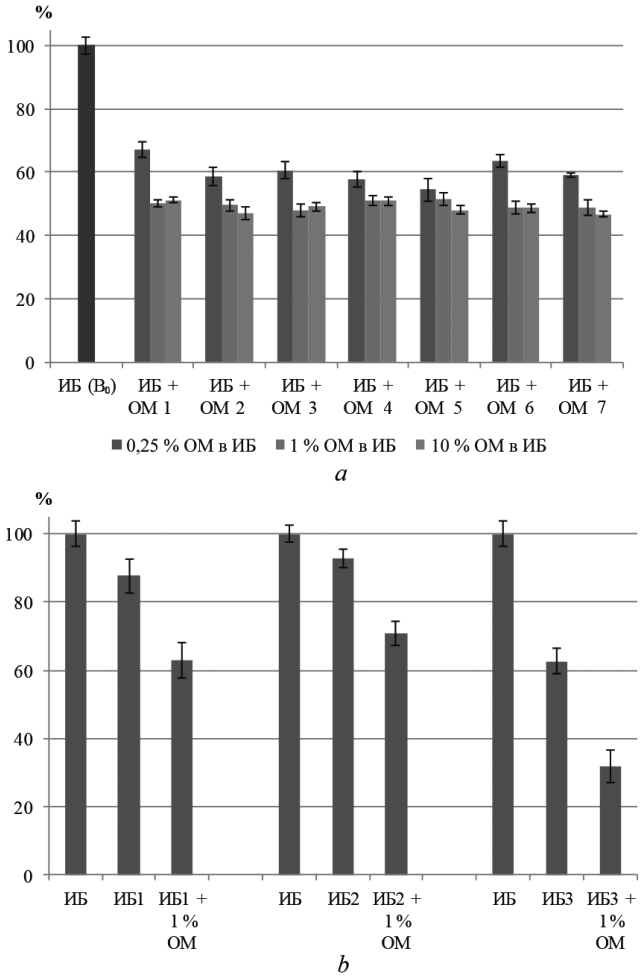


Рис. 3. Зависимость значений D_{450} в лунках, соответствующих точке B_0 калибровочного графика, от состава ИБ (*b*) и наличия 1 % обезжиренного молока в жидкой фазе (*a*, *b*) (значение D_{450} в лунках с ИБ принимали за 100 %; ИБ1–ИБ3 – инкубационные буферные растворы, отличающиеся от ИБ наличием дополнительных компонентов или иной концентрацией компонентов, уже присутствующих в ИБ, а именно 0,1 % Твин (ИБ1), 0,1 % дезоксихолат натрия (ИБ2), 0,35 М NaCl (ИБ3); ОМ – обезжиренное молоко, смесь 7 образцов молока, производимого в Республике Беларусь)

Fig. 3. Dependence of D_{450} values in the wells corresponding to point B_0 of the calibration graph on the composition of the IB (*b*) and the presence of 1 % milk in the liquid phase (*a*, *b*) (the D_{450} value in wells containing IB was taken as 100 %; IB1–IB3 – are incubation buffer solutions that differ from IB by the presence of additional components or a different concentration of components already present in the IB, namely 0.1% Tween (IB1), 0.1 % sodium deoxycholate (IB2), 0.35 M NaCl (IB3); 1 % skim milk ((7 types of milk produced in the Republic of Belarus) used as a component of IB1–IB3)

20/дезоксихолат натрия против 0,01 % Твин 20). В результате ослабляются ионные (NaCl) и гидрофобные (детергенты) взаимодействия.

По нашему мнению, указанные выше изменения состава ИБ приведут к снижению связывания мАт LZG7 с иммобилизованным Pr_{35} (фактически – к снижению D_{450}), однако последующее добавление обезжиренного молока уже не окажет влияния на образование иммунного комплекса. Действительно, изменение состава ИБ приводило к снижению связывания мАт с иммобилизованным Pr_{35}, содержащимся в МСФ LM, но добавление обезжиренного молока в систему приводило к дополнительному снижению D_{450} (рис. 3, *b*).

Поскольку семь образцов молока (и, предположительно, другие виды молока) в концентрации 1 % оказывают сходное действие на образование иммунного комплекса, было решено сделать молоко в этой концентрации (в нашем случае смесь семи образцов обезжиренного молока) компонентом ИБ при приготовлении калибровочных проб. Была выбрана именно эта концентрация обезжиренного молока в калибровочных пробах, так как более высокая его концентрация не приводит к дополнительному снижению значений D_{450} (см. рис. 3, *a*). Схема пробоподготовки, предшествующей обнаружению LM в молоке методом конкурентного ИФА, представлена на рис. 4.

Кроме того, при выборе 1 % обезжиренного молока в качестве компонента ИБ, уменьшается фактор разбавления среды, содержащей листерии, в пять раз по сравнению с обычно используемым (1 : 10 : 10 (рис. 4) против 1 : 10 : 50 в наборах BACSpec *Listeria* и Solus *Listeria* ELISA [6]), и увеличивается концентрация среды, содержащей Pr_{35}, в лунке. В результате возрастает вероятность того, что концентрация Pr_{35} (пропорциональная концентрации LM, КОЕ/мл), находящегося в лунке в составе анализируемого образца, попадет в рабочий диапазон калибровочного графика.



Рис. 4. Схема пробоподготовки, предшествующей обнаружению LM в молоке методом конкурентного ИФА

Fig. 4. Scheme of sample preparation preceding the detection of LM in milk by competitive ELISA

Калибровочные графики, полученные с использованием калибровочных проб, содержащих ИБ с 1 % обезжиренного молока и ИБ без обезжиренного молока, представлены на рис. 5. Аналитическая чувствительность ИФА в обоих случаях совпадает, а увеличение сигнала (D_{450}), относительно невысокого по меркам ИФА, может быть достигнуто за счет увеличения концентрации конъюгата GaM-HRP, используемого для обнаружения мАт LZG7, связавшегося с иммобилизованным Pr_{23}.

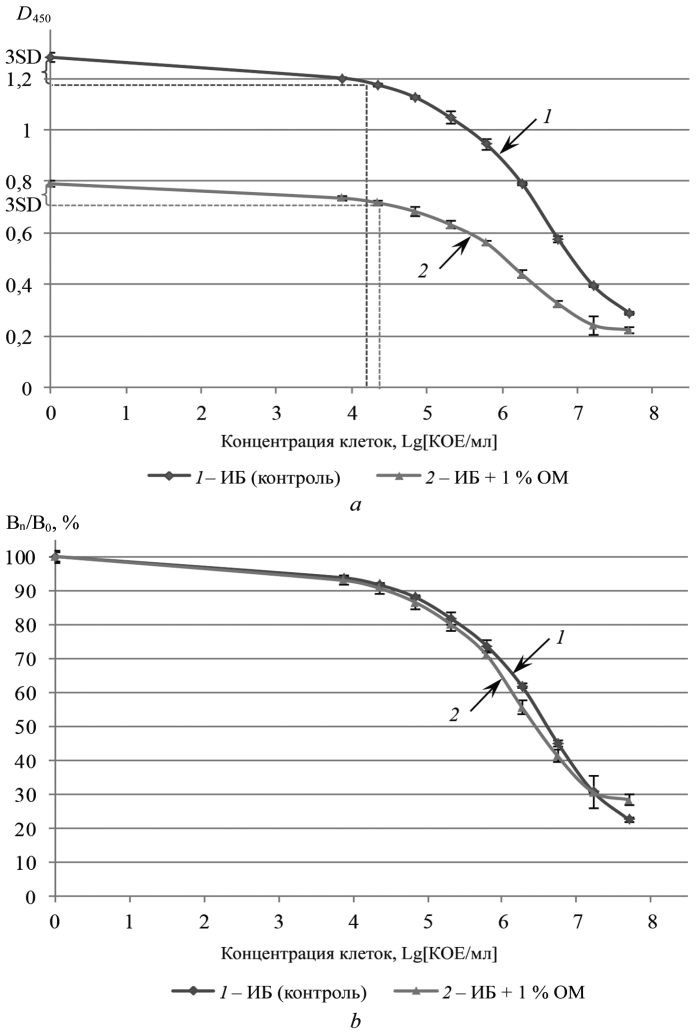


Рис. 5. Калибровочные кривые конкурентного ИФА для детекции LM в молоке, представленные в двух системах координат (*a* и *b*) (значения *SD* рассчитывали стандартным методом; значения 3*SD* использовали для расчета аналитической чувствительности графическим методом (*a*, *1*, *2*); МСФ LM 1/2a иммобилизовали на твердой фазе, анализируемым биоматериалом служила среда LM 1/2a; калибровочные пробы готовили с использованием ИБ (*1*, контроль) и ИБ, содержащего 1 % обезжиренного молока (*2*))

Fig. 5. Calibration curves of competitive ELISA for detection of LM in milk, presented in two coordinate systems (*a* and *b*) (*SD* values were calculated using the standard method; 3*SD* values were used to calculate the analytical sensitivity using the graphical method (*a*, *1*, *2*); LM 1/2a membrane free fraction was immobilized on a solid phase, the analyzed biomaterial was LM 1/2a medium. Calibration samples were prepared using IB (*1*, control) and IB containing 1 % milk (*2*))

Заключение. Ранее нами была разработана тест-система для обнаружения LM в продуктах питания методом конкурентного ИФА, имеющая высокую аналитическую чувствительность, равную ~10^4 КОЕ/мл. Тест-система отличается от известных аналогов (коммерческих и описанных в научных исследованиях) двумя конструктивными особенностями: МСФ клеток LM иммобилизована на твердой фазе; анализируемым биоматериалом служит среда, в которой выращивались бактерии.

Адаптируя тест ИФА для определения качества продуктов питания, использовали молоко.

Обнаружено что молоко в исследуемых образцах оказывает выраженный матричный эффект на взаимодействие антител с иммобилизованным антигеном, который невозможно устранить традиционными подходами, используемыми в ИФА. Матричный эффект был устранен при добавлении в ИБ 1 % обезжиренного молока. Выбор последнего в качестве компонента ИБ позволяет снизить кратность разведения среды, содержащей LM из исследуемого молока, в пять раз, тем самым увеличивая вероятность того, что концентрация LM, находящейся в лунке в составе анализируемого образца, попадет в рабочий диапазон калибровочного графика. Аналитическая чувствительность ИФА почти не изменилась по сравнению с ИФА в ИБ без молока и составила ~10^4 КОЕ/мл.

Список использованных источников

1. Listeriosis – Annual Epidemiological Report for 2022 // European Centre for Disease Prevention and Control. – 2024. – URL: https://www.ecdc.europa.eu/en/publications-data/listeriosis-annual-epidemiological-report-2022 (date of access: 14.10.2025).

2. The epidemiology of *Listeria monocytogenes* in China / W. Li, L. Bai, P. Fu [et al.] // Foodborne Pathogens and Disease. – 2018. – Vol. 15. – P. 459–466. https://doi.org/10.1089/fpd.2017.2409

3. Listeriosis outbreak in South Africa: a comparative analysis with previously reported cases worldwide / C.-D. K. Tchatchouang, J. Fri, M. de Santi [et al.] // Microorganisms. – 2020. – Vol. 8, № 1. – P. 135. https://doi.org/10.3390/-microorganisms8010135

4. A review of *Listeria monocytogenes*: an update on outbreaks, virulence, dose-response, ecology, and risk assessments / R. L. Buchanan, L. G. M. Gorris, M. M. Hayman [et al.] // Food Control. – 2017. – Vol. 75. – P. 1–13. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.12.016

5. Commission regulation (EU) 2024/2895 of 20 November 2024 amending Regulation (EC) No 2073/2005 as regards *Listeria monocytogenes* // Official Journal of the European Union. – 2024/2895. – URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32024R2895 (date of access: 14.10.2025).

6. Validation of Alternative Analysis Methods – Application to Foodstuffs (NF102). – Iss. on 06-05-2025. – URL: https://nf-validation.afnor.org/wp-content/uploads/2025/05/List-valid-2025-05-06.pdf. (date of access: 14.10.2025).

7. Recent advances in the detection of *Listeria monocytogenes* / P. Adhikari, N. Florien, S. Gupta, A. Kaushal // Bacterial Infectious Diseases Annual Volume 2023 / eds.: K. Garbacz, T. Jarzembowski. – IntechOpen, 2023. https://doi.org/10.5772/intechopen.109948

8. Development of an internalin-based double-antibody sandwich quantitative ELISA for the detection of *Listeria monocytogenes* in slaughterhouse environments / Q. Cao, W. Shi, Y. Wei [et al.] // Frontiers in Veterinary Science. – 2025. – Vol. 12. – P. 1517845. https://doi.org/10.3389/fvets.2025.1517845

9. Detection of *Listeria monocytogenes* using an immunochromatographic point of care test based on anti-internalin A and B antibodies and a nano-biotinylated detection complex / L. Lopes-Luz, M. Mendonça, M. B. Fogaça [et al.] // LWT – Food Science and Technology. – 2023. – Vol. 188. – Art. 115336. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115336

10. Development of a highly specific sandwich ELISA for the detection of *Listeria monocytogenes*, an important foodborne pathogen / J. Couture, C. Morissette, S. d'Auria, M. Lacroix // Microbiology Research International. – 2014. – Vol. 2, № 4. – P. 46–52. – URL: https://www.netjournals.org/pdf/MRI/2014/4/14-017.pdf (date of access: 14.10.2025).

11. Kiseleva, E. New test system for detection of *Listeria monocytogenes* in foods by competitive ELISA: features of solid phase preparation and analysis conditions / E. Kiseleva, K. Mikhailopulo, O. Sviridov // Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты : материалы XIV Междунар. науч. конф., Минск, 2–7 июня 2025 г. – Мн. : Бел. навука, 2025. – С. 147–149.

12. Kiseleva, E. Detection of *Salmonella* by competitive ELISA of lipopolysaccharide secreted into the culture medium / E. Kiseleva, K. Mikhailopulo, O. Sviridov // Analytical Biochemistry. – 2025. – Vol. 697. – Art. 115695. https://doi.org/10.1016/j.ab.2024.115695

13. *Listeria monocytogenes* in food production and food safety: a review / I. O. Adebesin, S. O. Amoka, C. R. Olomoko [et al.] // Journal of Food Science and Nutrition Therapy. – 2024. – Vol. 10, № 1. – P. 057–068. https://doi.org/10.17352/jfsnt.000050

References

1. European Centre for Disease Prevention and Control. *Listeriosis- Annual Epidemiological Report for 2022*. 2024. Available at: https://www.ecdc.europa.eu/en/publications-data/listeriosis-annual-epidemiological-report-2022 (accessed 14 October 2025).

2. Li W., Bai L., Fu P., Han H., Liu J., Guo Y. The epidemiology of *Listeria monocytogenes* in China. *Foodborne Pathogens and Disease*, 2018, vol. 15, pp. 459–466. https://doi.org/10.1089/fpd.2017.2409

3. Tchatchouang C.-D. K., Fri J., de Santi M., Brandi G., Schiavano G.F., Amagliani G., Ateba C.N. Listeriosis outbreak in South Africa: a comparative analysis with previously reported cases worldwide. *Microorganisms*, 2020, vol. 8, art. 135. https://doi.org/10.3390/microorganisms8010135

4. Buchanan R. L., Gorris L. G. M., Hayman M. M., Jackson T. C., Whiting R.C. A review of *Listeria monocytogenes*: an update on outbreaks, virulence, dose-response, ecology, and risk assessments. *Food Control*, 2017, vol. 75, pp. 1–13. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.12.016

5. Commission regulation (EU) 2024/2895 of 20 November 2024 amending Regulation (EC) No 2073/2005 as regards *Listeria monocytogenes*. *Official Journal of the European Union*, 2024/2895. Available at: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32024R2895 (accessed 14 October 2025).

6. *Validation of Alternative Analysis Methods - Application to Foodstuffs (NF102).* Issue 06-05-2025. Available at: https://nf-validation.afnor.org/wp-content/uploads/2025/05/List-valid-2025-05-06.pdf. (accessed 14 October 2025).

7. Adhikari P., Florien N., Gupta S., Kaushal A. Recent advances in the detection of *Listeria monocytogenes.* Garbacz K., Jarzembowski T. (eds). *Bacterial Infectious Diseases*. IntechOpen, 2023. https://doi.org/10.5772/intechopen.109948

8. Cao Q., Shi W., Wei Y., Wang J., Wang Z., Chong Q., Guo Q., Zhang K., Gai W., Gou H., Xue H. Development of an internalin-based double-antibody sandwich quantitative ELISA for the detection of *Listeria monocytogenes* in slaughterhouse environments. *Frontiers in Veterinary Science*, 2025, vol. 12, art. 1517845. https://doi.org/10.3389/fvets.2025.1517845

9. Lopes-Luz L., Mendonça M., Fogaça M. B., Saavedra D. P., Bentivoglio-Silva Br. G., Conceição F. R., de Araújo Stefani M. M., Kipnis A., Bührer-Sékula S. Detection of *Listeria monocytogenes* using an immunochromatographic point of care test based on anti-internalin A and B antibodies and a nano-biotinylated detection complex. *LWT – Food Science and Technology*, 2023, vol. 188, art. 115336. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115336

10. Couture J., Morissette C., d'Auria S., Lacroix M. Development of a highly specific sandwich ELISA for the detection of *Listeria monocytogenes*, an important foodborne pathogen. *Microbiology Research International*, 2014, vol. 2, no. 4, pp. 46–52. Available at: https://www.netjournals.org/pdf/MRI/2014/4/14-017.pdf (accessed 14 October 2025).

11. Kiseleva E., Mikhailopulo K., Sviridov O. New test system for detection of *Listeria monocytogenes* in foods by competitive ELISA: features of solid phase preparation and analysis conditions. *Mikrobnye biotehnologii: fundamentalnye i prikladnye aspekty. Mater. XIV Mezhdunarodnoj navchnoj konferencii* [Microbial biotechnology: fundamental and applied aspects. Proceedings of the XIV International Scientific Conference, Minsk, June 2–7, 2025]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2025, pp. 147–149 (in Russian).

12. Kiseleva E., Mikhailopulo K., Sviridov O. Detection of *Salmonella* by competitive ELISA of lipopolysaccharide secreted into the culture medium. *Analytical Biochemistry*, 2025, vol. 697, art. 115695. https://doi.org/10.1016/j.ab.2024.115695

13. Adebesin I. O., Amoka S. O., Olomoko C. R., Olubunmi O. H., Balogun A.O. *Listeria monocytogenes* in food production and food safety: a review. *Journal of Food Science and Nutrition Therapy*, 2024, vol. 10, pp. 057–068. https://doi.org/10.17352/jfsnt.000050

Информация об авторах

Киселева Елена Павловна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: epkiseleva@iboch.by

Михайлопуло Константин Игоревич – старший научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: k.mikhailopulo@iboch.by

Свиридов Олег Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sviridov@iboch.by

Information about the authors

Kiseleva Elena P. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: epkiseleva@iboch.by

Mikhailopulo Konstantin I. – Senior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: k.mikhailopulo@iboch.by

Sviridov Oleg V. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sviridov@iboch.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

POLYMER CHEMISTRY

УДК 539.23; 691.175.2
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-142-154

Поступила в редакцию 27.11.2025
Received 27.11.2025

В. В. Николайчук[1], В. И. Куликовская[1], Ду Ван Конг[2]

[1]Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологии, Ханой, Вьетнам

ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НАНОКОМПОЗИТА ХИТОЗАН-СЕРЕБРО С ПЕКТИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ И ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Аннотация. Изучены закономерности формирования и антиоксидантная активность интерполиэлектролитных комплексов (ИПЭК) на основе нанокомпозитов хитозан-серебро, пектин-серебро, пектина и окисленного пектина. Разработана методика получения пористых материалов на основе ИПЭК и определены параметры, позволяющие регулировать их структуру и физико-химические свойства. Матрицы на основе ИПЭК характеризуются высокой пористостью (> 95 %) и плотностью (от 15,5 до 28,8 мг/см$^{3)}$. Установлено, что основное влияние на степень деградации пористых материалов в исследуемом временном промежутке (до 7 суток) оказывает качественный состав комплексов (тип полианиона в ИПЭК). Образцы на основе окисленного пектина продемонстрировали наилучшую устойчивость в модельной среде (фосфатно-солевой буфер Дульбекко), сохранив форму и целостность, при этом средняя потеря массы образцов составила 23,4 ± 10,0 %. Полученные пористые материалы на основе ИПЭК могут представлять практический интерес для применения в составе раневых покрытий в качестве активного слоя, несущего антибактериальную и антиоксидантную функции.

Ключевые слова: интерполиэлектролитные комплексы, нанокомпозиты хитозан-серебро, пектин, антиоксидантная активность, пористые матрицы, деградация

Для цитирования. Николайчук, В. В. Интерполиэлектролитные комплексы нанокомпозита хитозан-серебро с пектином и его производными и пористые материалы на их основе / В. В. Николайчук, В. И. Куликовская, Ду Ван Конг // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 2. – С. 142–154. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-142-154

V. V. Nikalaichuk[1], V. I. Kulikouskaya[1], Do Van Cong[2]

[1]Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

INTERPOLYELECTROLYTE COMPLEXES OF CHITOSAN-SILVER NANOCOMPOSITE WITH PECTIN AND ITS DERIVATIVES AND POROUS MATERIALS BASED ON THEM

Abstract. The paper studies the regularities of formation and antioxidant activity of interpolyelectrolyte complexes (IPECs) based on chitosan-Ag and pectin-Ag nanocomposites, as well as pectin and oxidized pectin. The technique for fabricating porous IPEC-based materials has been developed, and parameters allowing to regulate their structure and physicochemical properties have been determined. IPEC-based matrices are characterized by high porosity (> 95 %) and a density ranging from 15.5 to 28.8 mg/cm^3. It has been established that the qualitative composition of the complexes (the type of polyanion in IPECs) has the main effect on the degree of degradation of the porous materials under the studied time period (up to 7 days). Samples based on oxidized pectin demonstrated the best stability in a model medium (Dulbecco's phosphate-buffered saline), retaining their shape and integrity, while their average mass loss was 23.4 ± 10.0 %. The obtained porous materials based on IPECs may be of practical interest for application in wound dressings as an active layer carrying antibacterial and antioxidant functions.

Keywords: interpolyelectrolyte complexes, polysaccharide-silver nanocomposites, pectin, antioxidant activity, porous matrices, degradation

© Николайчук В. В., Куликовская В. И., Ду Ван Конг, 2026

For citation. Nikalaichuk V. V., Kulikouskaya V. I., Do Van Cong. Interpolyelectrolyte complexes of chitosan-silver nanocomposite with pectin and its derivatives and porous materials based on them. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 2, pp. 142–154 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-142-154

Введение. Одной из важных задач современного материаловедения является разработка новых эффективных и безопасных полимерных материалов для медицины. Несмотря на совершенствование хирургических приемов при проведении оперативных вмешательств и использование современных фармакологических средств, частота осложнений, вызванных специфической или неспецифической раневой инфекцией, остается достаточно высокой. Согласно современным тенденциям лечение хронических ран должно быть максимально атравматичным, при этом должен соблюдаться принцип заживления ран во влажной среде и система DIME: D (Devitalized tissue) – удаление нежизнеспособных, в том числе некротизированных тканей; I (Infection) – подавление инфекции; M (Moisture) – контроль уровня влажности (раневой экссудации); E (Edge) – стимуляция репаративных процессов и/или эпителизации [1].

Перспективными ранозаживляющими материалами, которые способны удовлетворять всем этим критериям, могут быть композиции на основе смесей биополимеров, в том числе их интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК). В последние годы большое внимание уделяется созданию ИПЭК на основе полисахаридов и их производных, белков, нуклеиновых кислот, что обусловлено высоким потенциалом их практического применения в качестве носителей биологически активных веществ и генетического материала благодаря тому, что они обладают биосовместимостью, биодеградируемостью и собственной биологической активностью [2–5]. При незначительных изменениях внешних параметров (pH, ионная сила растворов, температура и др.) может происходить фазовый переход таких комплексов, что позволяет относить их к так называемым умным (smart) полимерным системам [6–9]. В настоящее время ИПЭК активно исследуются для применения в тканевой инженерии [10, 11], в качестве систем доставки лекарств [12, 13] и раневых покрытий [14–16]. Например, гидрогелевые пленки хитозан/гепарин натрия проявляют высокую прочность на растяжение и водопоглощающую способность, высокую антибактериальную активность *in vitro* в отношении *E. coli* в диапазоне pH от 4 до 9 или при образовании координационных комплексов с металлами (Ag^{+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}), значительно ускоряют процессы заживления ран *in vivo* на 30–41 % к 21-му дню и обладают способностью к самовосстановлению [14]. Продемонстрирована возможность создания полиэлектролитного комплекса хитозан/хондротинсульфат *in situ* и доказана его хорошая гемо- и цитосовместимость, высокая антибактериальная активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, что способствует заживлению ран, стимулируя рост фибробластов, и делает этот комплекс перспективным материалом для ранозаживляющих покрытий [15].

Для применения пористых материалов на основе ИПЭК в составе раневых покрытий для создания влажной раневой среды и/или в качестве носителей биологически активных веществ, обеспечивающих их пролонгированное высвобождение, они должны быть устойчивы в среде раны. Повреждение кожи часто приводит к локальной потере рогового слоя, что, в свою очередь, нарушает барьерную функцию кожи. Кровотечение помимо разрушения нескольких слоев дермы обнажает внутренние ткани и интерстициальную жидкость с pH ~7,4, изменяя естественную кислую среду кожи (pH 4,0–6,0) [17]. По мере того как рана прогрессирует в сторону заживления, pH становится нейтральным, а потом слабокислым [18]. Среда острых ран имеет приблизительно нейтральный pH, и во время острого заживления раны падению pH способствуют различные факторы, включая гипоксию и повышенную выработку молочной кислоты [17]. pH среды хронических ран находится в диапазоне от 7,15 до 9,25 [19], при этом чем выше pH раны, тем медленнее скорость ее заживления [17, 20].

В связи с этим цель данной работы заключалась в получении пористых материалов на основе ИПЭК нанокомпозитов полисахарид-Ag (хитозан-Ag (Хит-Ag), пектин-Ag (Пект-Ag)), пектина и его окисленной формы, изучении их морфологических и физико-химических характеристик, антиоксидантной активности, а также исследовании деградации полученных материалов в растворе, моделирующем среду хронических ран.

Материалы и методы. Для формирования ИПЭК использовали предварительно синтезированные нанокомпозиты Хит-Ag (на основе хитозана с молекулярной массой 30 кДа и степенью деацетилирования 85 %, Glentham Life Sciences, Великобритания) при массовом соотношении хитозан : $AgNO_3$, равным 10 : 1 [21] и Пект-Ag (на основе пектина марки Classic с молекулярной массой 89 кДа и степенью этерификации 38 %, Herbstreith and Fox, Германия) при массовом соотношении пектин : $AgNO_3$, равном 25 : 1 [22]. Для введения дополнительных альдегидных групп в макромолекулы пектина использовали стандартную методику окисления периодатом натрия с небольшими модификациями [23, 24]. Для получения окисленного пектина к 100 мл раствора пектина (марки Classic) в ацетатном буфере (10 мг/мл) добавляли 1,832 г периодата натрия (мольное соотношение галактуроновая кислота : периодат натрия составляло 1 : 2) и оставляли при перемешивании на магнитной мешалке в темноте при комнатной температуре в течение 1 ч, затем добавляли 0,4 мл этиленгликоля и перемешивали в течение 1 ч, далее реакционную смесь очищали диализом (целлюлозные диализные трубки, размер пор 14 кДа, Sigma D9527-100FT) против воды в течение суток.

При изучении закономерностей формирования ИПЭК в качестве поликатиона использовали нанокомпозит Хит-Ag (концентрация (Хит) = 1 мг/мл, концентрация (Ag) = 63,4 мкг/мл), а полианиона – пектин (концентрация (Пект) = 1 мг/мл, 2,7 ммоль альдегидных групп на 1 г пектина), окисленный пектин (Пект-Ox, 1 мг/мл, 8 ммоль альдегидных групп на 1 г пектина) и нанокомпозит Пект-Ag (концентрация (Пект) = 1 мг/мл, концентрация (Ag) = 25,4 мкг/мл). Для этого с использованием автоматического титратора МРТ-2 (Malvern, Великобритания) к раствору поликатиона добавляли раствор полианиона в различных объемных соотношениях (от 0,1 до 3,0) и в непрерывном режиме измеряли дзета-потенциал системы в капиллярной одноразовой ячейке DTS1070 (Malvern, Великобритания).

Спектры поглощения записывали на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь) в кварцевой кювете (длина оптического пути – 1 см) при λ = 200–800 нм. Все образцы комплексов и исходных нанокомпозитов предварительно разбавляли водой в шесть раз. С использованием программного обеспечения OriginPro рассчитывали площадь пика поверхностного плазмонного резонанса (ППР) исходных нанокомпозитов Хит-Ag и Пект-Ag в различных концентрациях и строили калибровочные кривые. Полученные комплексы центрифугировали (6 000 об/мин, 3 мин), отделяли супернатант и снимали спектр его поглощения. Количество связанного в комплекс серебра рассчитывали по формуле (1):

$$A = \frac{(1 - S_r)100}{S_t}, \quad (1)$$

где A – количество связанного в комплекс серебра, %; S_r – площадь пика ППР в супернатанте после центрифугирования, нм^2; S_t – рассчитанная с использованием калибровочных кривых площадь пика ППР образцов, нм^2.

Восстанавливающую активность полученных ИПЭК и исходных компонентов определяли методом Фолина–Чокальтеу. Коммерчески доступный реактив Фолина–Чокальтеу разбавляли водой в 10 раз. К 120 мкл исследуемого образца определенной концентрации (исходный раствор, 1 мг/мл) добавляли 600 мкл разбавленного реактива Фолина–Чокальтеу. Через 3 мин к смеси добавляли 480 мкл 7,5 % Na_2CO_3 и выдерживали ее 1 ч в темноте, а затем спектрофотометрически измеряли поглощение при λ = 765 нм в кювете с длиной оптического пути 1 см. В качестве стандарта при расчете восстанавливающей активности исходных полимеров и нанокомпозитов был выбран классический мощный антиоксидант – галловая кислота (ГК), для которой была построена калибровочная кривая зависимости поглощения (D) реакционной смеси галловой кислоты при 765 нм от ее концентрации C (0,01–0,15 мг/мл) в исходном растворе (D = 10,097 · C – 0,0138). Результаты измерений представлены в виде массы (в мкг) галловой кислоты, эквивалентной по активности 1 мг исследуемого образца.

Антирадикальную активность нанокомпозитов определяли спектрофотометрически по уменьшению интенсивности поглощения катион-радикалов $ABTS^{\bullet+}$ (2,2′-азино-бис(3-этилбензти-азолино-6-сульфоновая кислота). Для получения исходного раствора $ABTS^{\bullet+}$ 7 мМ водный раствор

ABTS смешивали с персульфатом калия (6,6 мг на 10 мл) и разбавляли в ~80–100 раз, чтобы оптическая плотность рабочего раствора при 734 нм составляла около ~0,70 ± 0,03. Далее к 1 мл рабочего раствора $ABTS^{\bullet+}$ добавляли 100 мкл образца (0,05–3 мг/мл). В качестве контроля использовали 100 мкл дистиллированной воды. Поглощение раствора (при 734 нм) регистрировали через 6 мин после смешивания. Степень ингибирования радикала рассчитывали по уравнению (2). Методом линейного регрессионного анализа оценивали ингибирующую эффективность IC_{50} исследуемых образцов, которую определяли как концентрацию анализируемого соединения, при которой количество катион-радикала $ABTS^{\bullet+}$ уменьшается в два раза.

$$I = \frac{D_{контр} - D_{обр}}{D_{контр}} 100, \quad (2)$$

где I – ингибирование радикала, %; $D_{контр}$ – поглощение реакционной смеси с водой; $D_{обр}$ – поглощение реакционной смеси с образцом.

Для формирования пористых материалов на основе ИПЭК предварительно готовили водные растворы реагентов Хит-Ag, Пект-Ag, Пект и Пект-Ox с концентрацией по полимеру 15 мг/мл. Для концентрирования нанокомпозита Пект-Ag с исходной концентрацией 7,5 мг/мл использовали роторный испаритель (50 °C). Раствор полианиона по каплям добавляли к раствору Хит-Ag при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и оставляли на 1 ч при перемешивании. Объемное соотношение поликатион : полианион (ПК : ПА) при получении положительно, нейтрально и отрицательно заряженных ИПЭК составляло 1 : 0,7, 1 : 1,2 и 1 : 2 (Хит-Ag : Пект-Ag); 1 : 1, 1 : 1,8, 1 : 3 (Хит-Ag : Пект); 1 : 0,8, 1 : 1,3, 1 : 1,9 (Хит-Ag : Пект-Ox) соответственно. Полученные ИПЭК разливали в 35-миллиметровые пластиковые чашки Петри (по 4 мл), замораживали при –18 °C (24 ч) и высушивали на лиофильной сушилке Freezone 1.0 (Labconco, США) при –50,0 °C и 4,0 Па в течение 16 ч. После лиофильной сушки полученные пористые материалы в течение 3 суток хранили в эксикаторе, а затем – в закрытых сосудах при комнатной температуре в защищенном от солнечного света месте.

Морфологию пористых материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JCM-6000Plus (JEOL, Япония). Напыление – платина (30 с), ускоряющее напряжение – 15 кВ, режим высокого вакуума, увеличение ×50. Получали микрофотографии поверхности (сверху и снизу) и среза (на разрыв) материалов.

Для полученных образцов были оценены пористость (P), плотность (D), влагоудержание (η) и степень набухания (W).

Пористость и плотность образцов были определены методом замещения жидкостью. Для этого фрагмент образца с определенной массой погружали в 2 мл этанола (V_1). Через 5 мин измеряли общий объем этанола и пропитанного им скаффолда (V_2). Затем фрагмент удаляли из раствора и измеряли объем оставшегося этанола (V_3).

Плотность и пористость рассчитывали по формулам (3) и (4):

$$D = \frac{m}{(V_2 - V_3)}, \quad (3)$$

$$P = \frac{(V_1 - V_3)}{(V_2 - V_3)} 100, \quad (4)$$

где m – масса образца, г (мг); V_1 – исходный объем спирта, мл; V_2 – объем спирта с образцом, мл; V_3 – объем спирта после извлечения образца, мл.

Влагоудержание и степень набухания пористых материалов определяли весовым методом. Для определения влагоудержания предварительно взвешенные образцы (m_0) погружали в чашки Петри (d = 35 мм), содержащие 3 мл дистиллированной воды. Спустя 1 ч образцы извлекали, удаляли излишки влаги помещением на фильтр Шотта на 5 мин и сразу же определяли их массу (m_1). При определении степени набухания образец, выдержанный 1 ч в 3 мл дистиллированной воды, сушился путем промокания на фильтровальной бумаге до тех пор, пока образец не переставал отдавать влагу, с последующим его взвешиванием (m_2).

Влагоудержание (W) и степень набухания (η) рассчитывали по формулам (5) и (6):

$$W = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} 100, \quad (5)$$

где m_0 – масса исходного образца, мг, m_1 – масса образца после удаления избытка влаги, мг;

$$\eta = \frac{(m_2 - m_0)}{m_0} 100, \quad (6)$$

где m_0 – масса исходного образца, мг; m_2 – масса образца после набухания, мг.

ИК-спектры лиофильно высушенных образцов записывали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия) в диапазоне частот 4 000–400 $см^{-1}$. Образцы для исследования (1–3 мг) готовили в таблетках с KBr.

Деградацию пористых матриц на основе ИПЭК изучали *in vitro* в фосфатно-солевом буфере Дульбекко (pH 7,4) при температуре 36,5 ± 0,5 °C в течение 7 суток. Пробирки с буферным раствором термостатировали на водяной бане при температуре 36,5 ± 0,5 °C. Навеску скаффолда определенной массы (14 ± 2 мг) помещали в пробирку, содержащую 10 мл буфера, а затем через определенные промежутки времени (1 ч, 1, 2, 5 или 7 суток) образец извлекали, излишки раствора удаляли фильтровальной бумагой, высушивали при 50–60 °C и повторно взвешивали. Степень деградации определяли по формуле (7):

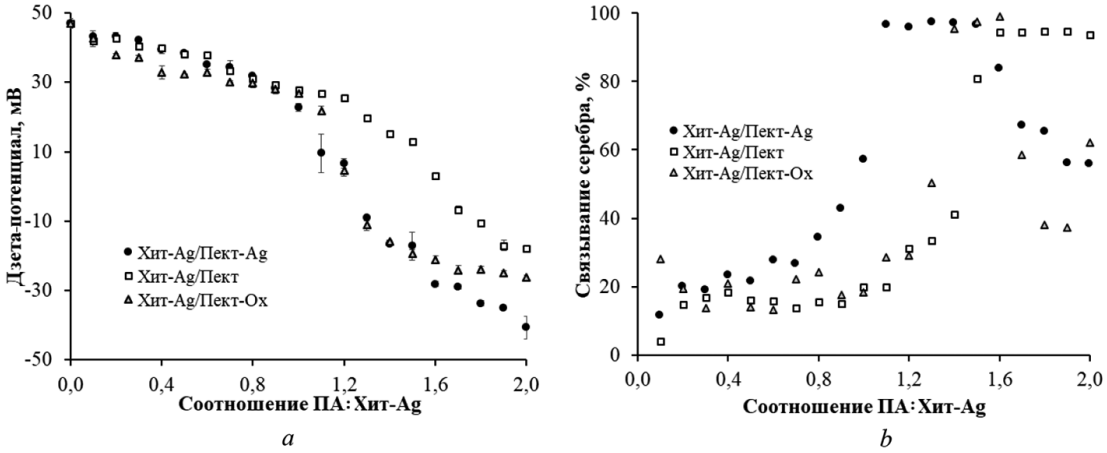
$$\text{СД} = (1 - \frac{m_2}{m_1}) 100, \quad (7)$$

где СД – степень деградации (%), m_1 – исходная навеска образца (мг), m_2 – навеска образца после высушивания (мг).

Результаты и их обсуждение. Закономерности формирования ИПЭК изучали с помощью блока титрования МРТ-2, который позволяет проводить длительные измерения зависимости дзета-потенциала от соотношения реагентов в автоматическом режиме. При взаимодействии хитозана (поликатион) с полианионами (пектин и его производные) формируются ИПЭК за счет электростатических взаимодействий между их ионизированными аминогруппами (NH_3^+) и карбоксигруппами (COO^-) соответственно. Полученный ИПЭК может быть также дополнительно стабилизирован гидрофобными и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, а также водородными связями между различными группами в полимер-полимерных комплексах. При взаимодействии аминогрупп хитозана с альдегидными группами окисленного пектина будут образовываться имины (основания Шиффа). Наличие дополнительной ковалентной связи между макромолекулами пектина и хитозана в ИПЭК будет способствовать увеличению устойчивости материалов на их основе в растворах с высокой ионной силой.

Средняя величина ζ-потенциала исходного нанокомпозита Хит-Ag составляла +44 мВ. При взаимодействии с нанокомпозитом Пект-Ag значение ζ-потенциала частиц в реакционной смеси постепенно уменьшалось (рис. 1, *а*), что объясняется электростатическим взаимодействием между противоположно заряженными компонентами. Изоэлектрическая точка (дзета-потенциал 0 мВ) регистрировалась при объемном соотношении Пект-Ag : Хит-Ag = 1,11 (см. рис. 1, *а*). При взаимодействии с пектином значение ζ-потенциала частиц в смеси также, как и в случае с Пект-Ag, уменьшалось (см. рис. 1, *а*). Изоэлектрическая точка наблюдается при объемном отношении Пект : Хит-Ag = 1,69, что соответствует мольному соотношению NH_2 : CHO = 3,2. В процессе взаимодействия нанокомпозита Хит-Ag с окисленным пектином значение ζ-потенциала частиц в смеси, как и в предыдущих опытах, снижалось постепенно, при этом изоэлектрическая точка была достигнута при Пект-Ox : Хит-Ag = 1,18, что соответствует мольному соотношению NH_2 : CHO = 0,75 (см. рис. 1, *а*).

При формировании ИПЭК также оценивали долю серебра, связанного в комплекс. При взаимодействии нанокомпозитов Хит-Ag и Пект-Ag наблюдался локальный максимум связывания серебра в ИПЭК при объемных соотношениях Пект-Ag : Хит-Ag = 1,1–1,5. Доля связанного



a *b*

Рис. 1. Зависимость среднего дзета-потенциала реакционной смеси (*a*) и доли связанного серебра (*b*) от соотношения компонентов в ИПЭК

Fig. 1. Dependence of the average zeta potential of the reaction mixture (*a*) and the proportion of the bound silver (*b*) on the ratio of components in IPECs

серебра при этом составляла более 95 %, а затем постепенно снижалась до ~55 % при увеличении соотношения компонентов в реакционной смеси до 2 (рис. 1, *b*). При взаимодействии нанокомпозита Хит-Ag с пектином доля связанного в ИПЭК серебра составляла более 90 % при объемном соотношении Пект : Хит-Ag ≥ 1,6 (см. рис. 1, *b*). Взаимодействие нанокомпозита Хит-Ag с Пект-Ox при соотношениях в реакционной смеси Пект-Ox : Хит-Ag от 0,1 до 1,2 приводило к незначительному связыванию серебра в ИПЭК (15–30 %) (см. рис. 1, *b*). Однако при дальнейшем увеличении содержания окисленного пектина (Пект-Ox : Хит-Ag = 1,4–1,6) наблюдалось резкое увеличение эффективности связывания наночастиц серебра в ИПЭК (> 95 %). При высоких соотношениях Пект-Ox : Хит-Ag (1,8–1,9) доля связанного серебра снижалась до 37 % (см. рис. 1, *b*).

Принимая во внимание результаты титрования, для получения пористых матриц на основе ИПЭК были выбраны по три соотношения компонентов для каждой композиции: с дзета-потенциалом около +30, 0 и –30 мВ (табл. 1). Установлено, что значение дзета-потенциала комплексов после очистки значительно не изменялось либо возрастало по абсолютному значению, что подтверждает образование стабильных ИПЭК за счет кооперативного электростатического взаимодействия между полиэлектролитами, а также ковалентной связи между аминогруппой поликатиона и альдегидной группой полианиона. Следует отметить, что избыточное содержание полианиона в реакционной смеси приводит к перезарядке всех видов комплексов от +44 до –30 мВ, сохраняющейся после очистки комплексов (методом декантации с последующим редиспергированием в воде) от избытка реагентов, что может свидетельствовать об образовании оболочек пектина и его производных на поверхности комплекса.

При изучении восстанавливающей активности компонентов, используемых для формирования ИПЭК, было установлено, что нанокомпозит Хит-Ag обладает в 3,6 раза большей активностью, чем исходный хитозан (см. табл. 1), что свидетельствует о значительном увеличении восстанавливающей активности хитозана после модификации наночастицами серебра. Пектин, окисленный пектин и нанокомпозит Пект-Ag обладают слабовыраженной восстанавливающей активностью: ~2–3 мкг-экв ГК/мг (см. табл. 1). Восстанавливающая активность полученных ИПЭК была ниже в 1,4–2,6 раза в зависимости от объемного соотношения реагентов по сравнению с величиной для исходного нанокомпозита Хит-Ag, что объясняется снижением доли активного компонента Хит-Ag в комплексе в 1,3–2 раза. Среди полученных образцов наибольшей восстанавливающей активностью (более 21 мкг-экв ГК/мг) обладали ИПЭК Хит-Ag / Пект⁻и все образцы на основе окисленного пектина (см. табл. 1).

Кривые ингибирования ABTS-радикала в зависимости от концентрации ИПЭК в реакционной смеси представлены на рис. 2. Пектин и окисленный пектин в концентрации 20 мг/мл не проявляют антирадикальных свойств (ингибирование радикала до ~8 %). В табл. 1 представ-

лены значения концентрации полумаксимального ингибирования (IC_{50}), которую удобно использовать для сравнения антиоксидантной активности ИПЭК и нанокомпозитов. В ходе анализа было установлено, что антирадикальная активность комплексов Хит-Ag / Пект-Ag^0 и Хит-Ag / Пект-Ag^- была сопоставима с исходным нанокомпозитом Хит-Ag – величина IC_{50} составила 0,49; 0,47 и 0,33 мг/мл соответственно (см. табл. 1). Для остальных ИПЭК активность снижалась по сравнению с исходным нанокомпозитом Хит-Ag в 2,1–7,4 раза.

Таблица 1. **Номенклатура образцов и антиоксидантная активность ИПЭК и исходных компонентов**

Table 1. **Nomenclature of samples and antioxidant activity of IPECs and initial components**

Образец	Соотношение Полианион : Хит-Ag	Обозначение ИПЭК	Восстанавливающая активность, мкг-экв ГК/мг	IC_{50} (по ABTS), мг/мл
Хит-Ag / Пект-Ag	0,7	Хит-Ag / Пект-Ag^+	11,5 ± 0,2	0,68
	1,2	Хит-Ag / Пект-Ag^0	13,8 ± 0,1	0,49
	2,0	Хит-Ag / Пект-Ag^-	18,4 ± 0,1	0,47
Хит-Ag / Пект	1,0	Хит-Ag / Пект$^+$	17,0 ± 0,1	0,95
	1,8	Хит-Ag / Пект^0	16,2 ± 0,1	2,01
	3,0	Хит-Ag / Пект$^-$	21,5 ± 0,2	2,45
Хит-Ag / Пект-Ox	0,8	Хит-Ag / Пект-Ox^+	21,5 ± 0,4	0,79
	1,3	Хит-Ag / Пект-Ox^0	21,2 ± 0,1	1,33
	1,9	Хит-Ag / Пект-Ox^-	22,1 ± 0,1	0,75
Хитозан	–	–	8,4 ± 1,4	6,89
Пектин	–	–	2,9 ± 0,6	> 20,00
Пект-Ox	–	–	3,1 ± 0,2	> 20,00
Пект-Ag	–	–	2,1 ± 0,2	1,24
Хит-Ag	–	–	30,3 ± 0,4	0,33

Практический интерес для применения в медицине представляют трехмерные структурированные пористые или волокнистые матрицы на основе полисахаридов и их функциональных производных. Такие материалы могут применяться в качестве ранозаживляющих покрытий или быть одним из их компонентов, так как способны ускорять процессы заживления ран и улучшать результаты лечения за счет создания оптимальной среды для роста новых тканей, а также могут обеспечивать механический каркас для новых клеток. В настоящее время существует огромное количество технологий, позволяющих получать такие пористые матрицы нужных форм, размера и состава (электроформование, фазовое разделение, лиофилизация, газовое вспенивание, выщелачивание, 3D-печать и др.) [25–27].

Для получения пористых матриц ИПЭК был выбран метод лиофильной сушки, основанной на сублимации льда при пониженном давлении из предварительно замороженного образца

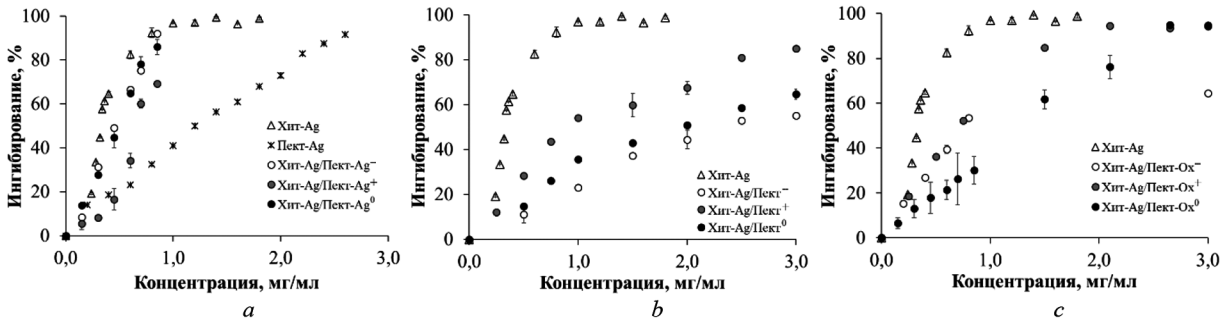


Рис. 2. Зависимость ингибирования радикала ABTS при взаимодействии с ИПЭК Хит-Ag / Пект-Ag (*a*), Хит-Ag / Пект (*b*), Хит-Ag / Пект-Ox (*c*) от концентрации ИПЭК

Fig. 2. Dependence of the inhibition of the ABTS radical upon interaction with Chit-Ag / Pect-Ag (*a*), Chit-Ag / Pect (*b*), Chit-Ag / Pect-Ox (*c*) on the concentration of IPECs

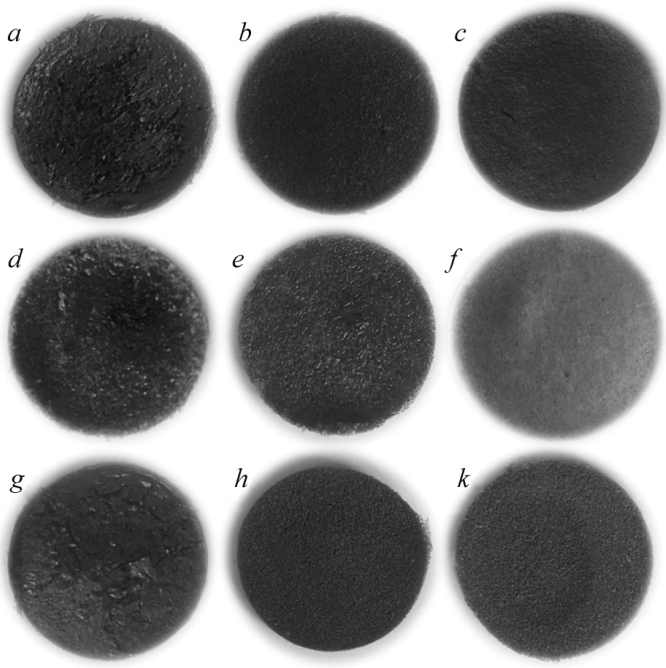


Рис. 3. Фотографии поверхности материалов на основе положительно (*a*, *d*, *g*), нейтрально (*b*, *e*, *h*) и отрицательно (*c*, *f*, *k*) заряженных ИПЭК Хит-Ag / Пект-Ag (*a–c*), Хит-Ag / Пект (*d–f*), Хит-Ag / Пект-Ox (*g–k*)

Fig. 3. Photographs of the surface of materials based on positively (*a*, *d*, *g*), neutrally (*b*, *e*, *h*) and negatively (*c*, *f*, *k*) charged IPECs Chit-Ag / Pect-Ag (*a–c*), Chit-Ag / Pect (*d–f*), Chit-Ag / Pect-Ox (*g–k*)

ИПЭК, что приводит к образованию пористой структуры. Как видно на рис. 3, для материалов на основе положительно заряженных ИПЭК, а также Хит-Ag / Пект-Ox^0 характерна неоднородная структура и склонность к образованию «корки» на поверхности, что может быть обусловлено неравномерной степенью сшивания образцов, низкой когезией между компонентами, а также наличием избытка серебра, делающего образцы более хрупкими. Образцы с наиболее однородной структурой были получены на основе ИПЭК Хит-Ag / Пект$^-$, Хит-Ag / Пект-Ox$^-$ и Хит-Ag / Пект-Ox^0.

Микроструктура полученных на основе ИПЭК образцов (форма и размер пор, их полидисперсность и т. д.) оценивалась с помощью метода СЭМ. Установлено, что при высоком содержании серебра в ИПЭК, когда в качестве полианиона выступает нанокомпозит Пект-Ag и/или в реакционной смеси имеется избыток нанокомпозита Хит-Ag, наблюдается формирование пористых губчатых структур с чешуйчатообразными перегородками и закрытыми порами на поверхности. Среди полученных материалов Хит-Ag / Пект$^-$, Хит-Ag / Пект-Ox^0 и Хит-Ag / Пект-Ox$^-$ характеризуются наиболее равномерной однородной пористой структурой как на поверхности образца, так и в срезе (рис. 4).

Физико-химические характеристики (плотность, пористость, влагоудержание и влагонабухание) полученных пористых материалов на основе нанокомпозита Хит-Ag с пектином и его производными представлены в табл. 2. Так, наибольшей плотностью обладают образцы на основе окисленного пектина – 22–29 мг/см^3, а наибольшей пористостью – образцы на основе нанокомпозита Пект-Ag – 97–98 %. Влагонабухание – это процесс поглощения воды материалом, приводящий к его набуханию и увеличению объема, который зависит от гидрофильности полимеров, структуры пор и химического состава, в то время как влагоудержание – это способность материала удерживать поглощенную влагу в течение определенного времени, связанная с устойчивостью структуры. Влагоудержание образцов увеличивается с ростом доли полианионного компонента (исключение – Хит-Ag / Пект-Ox^0) и находится в диапазоне от 537,7 ± 5,6 до 888,0 ± 9,0 % в зависимости от состава ИПЭК. Степень набухания полученных образцов колеблется от 1 457,2 ± 132,4 до 3 453,0 ± 206,2 %, при этом материалы на основе окисленного пектина обладают наименьшей степенью набухания (см. табл. 2).

ИК-спектры пористых материалов на основе ИПЭК и исходных компонентов представлены на рис. 5. Характеристические пики, относящиеся к колебаниям аминогрупп нанокомпозита Хит-Ag (1 639 и 1 564 см$^{-1}$), ослабевают, смещаются в коротковолновую область (до ~1 619 и ~1 536 см$^{-1}$) и перекрываются в спектрах ИПЭК. Характеристический пик пектина, относящийся к колебаниям C–OH в карбоксильной группе (1 411–1 416 см$^{-1}$), также значительно ослабевает

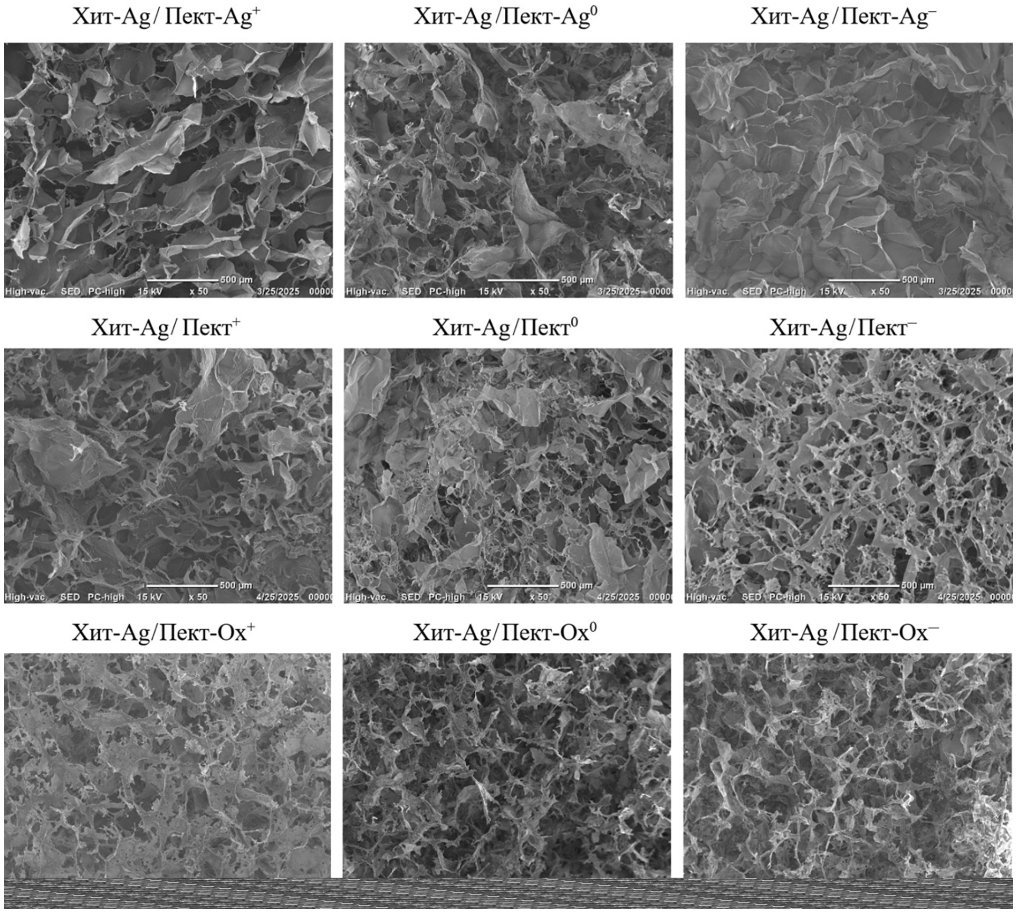


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности материалов на основе ИПЭК

Fig. 4. SEM images of the surface of materials based on IPECs

в спектрах ИПЭК. Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах ИПЭК по сравнению с исходными компонентами подтверждают образование кооперативных электростатических связей между аминогруппами хитозана и карбоксильными группами пектина при формировании комплекса. Следует отметить, что полоса при 1 745–1 740 $см^{-1}$, относящаяся к C=O-группам пектинов, также становится менее интенсивной в материалах на основе ИПЭК по сравнению с пектином и его производными, что свидетельствует о дополнительном ковалентном взаимодействии аминогрупп хитозана и альдегидных групп пектина с образованием оснований Шиффа.

Таблица 2. **Физико-химические характеристики материалов на основе ИПЭК**

Table 2. **Physicochemical characteristics of materials based on IPECs**

Образец	Плотность (*D*), мг/$см^3$	Пористость (*P*), %	Влагоудержание (*W*), %	Степень набухания (η), %
Хит-Ag / Пект-Ag^+	18,1 ± 0,6	98,3 ± 0,6	537,7 ± 5,6	3 453,0 ± 206,2
Хит-Ag / Пект-Ag^0	20,9 ± 1,7	97,8 ± 0,8	582,7 ± 32,7	3 012,5 ± 104,2
Хит-Ag / Пект-$Ag^–$	15,5 ± 0,7	98,2 ± 0,9	667,7 ± 15,3	2 061,5 ± 71,9
Хит-Ag / Пект$^+$	18,0 ± 2,3	95,0 ± 0,6	646,0 ± 8,2	2 552,0 ± 288,2
Хит-Ag / Пект^0	17,7 ± 0,3	97,3 ± 0,9	720,5 ± 14,3	3 018,1 ± 198,2
Хит-Ag / Пект$^–$	19,3 ± 0,3	96,4 ± 0,4	888,0 ± 9,0	3 224,9 ± 295,4
Хит-Ag / Пект-Ox^+	22,4 ± 1,6	95,0 ± 0,6	705,0 ± 2,7	1 997,3 ± 197,7
Хит-Ag / Пект-Ox^0	23,6 ± 2,3	98,1 ± 0,7	580,2 ± 20,0	2 005,9 ± 142,3
Хит-Ag / Пект-$Ox^–$	28,8 ± 2,6	96,4 ± 0,6	782,8 ± 17,4	1 457,2 ± 132,4

При использовании пектина в качестве полианиона образец на основе положительно заряженного ИПЭК Хит-Ag / Пект$^+$ был стабилен в течение первого часа (степень деструкции – 7,1 ± 0,3 %), однако при дальнейшем выдерживании в буфере степень его деструкции значительно увеличивалась (до 63,6 ± 9,5 %) и становилась сопоставима со значениями для образцов на основе отрицательно и нейтрально заряженных ИПЭК Хит-Ag / Пект^0 и Хит-Ag / Пект$^-$ (степень деструкции – 66,3 ± 6,3 %) (рис. 6, *b*).

Образцы на основе Пект-Ox продемонстрировали наилучшую устойчивость в модельной среде, сохранив форму и целостность при выдерживании в буфере, при этом средняя потеря массы образцов составила 23,4 ± 10,0 % (рис. 6, *c*). Таким образом, пористые материалы на основе ИПЭК Хит-Ag / Пект-Ox благодаря их высокой устойчивости в модельной среде хронических ран, высокой степени набухания (~1 460–2 000 %) и влагоудерживающей способности (~580–780 %) являются оптимальным вариантом в тех случаях, когда требуется максимальное сохранение структуры материала в течение длительного времени.

Заключение. Проведено комплексное исследование закономерностей формирования серебросодержащих ИПЭК, в которые в качестве поликатионного компонента входит нанокомпозит хитозан-Ag, а полианионного – пектин, окисленный пектин или нанокомпозит пектин-Ag. Показано, что, варьируя соотношения реагентов, можно формировать ИПЭК с регулируемой величиной дзета-потенциала. Методом ИК-спектроскопии доказано, что формируемые ИПЭК стабилизированы как за счет электростатического взаимодействия между аминогруппами хитозана и карбоксильными группами пектина, так и за счет ковалентной связи аминогрупп хитозана с альдегидными группами пектина и его производных. Анализ антиоксидантных свойств ИПЭК показал, что наибольшей восстанавливающей активностью (> 21 мкг-экв ГК/мг) обладали образцы на основе окисленного пектина и ИПЭК Хит-Ag / Пект$^-$. Максимальную антирадикальную активность, сопоставимую с исходным нанокомпозитом Хит-Ag, показали комплексы Хит-Ag / Пект-Ag^0 и Хит-Ag / Пект-Ag$^-$. Методом сублимационной сушки получены высокопористые материалы (пористость > 95 %) на основе ИПЭК и определены параметры, позволяющие регулировать их структуру и физико-химические свойства. Изучена устойчивость пористых материалов ИПЭК в растворе, моделирующем среду хронических ран, показано, что основное влияние на степень их деградации оказывает тип полианиона в ИПЭК. Орпределено, что наиболее устойчивы в модельной среде материалы на основе окисленного пектина, которые через 7 суток выдерживания сохраняют свою форму и целостность, а средняя потеря массы образцов составляет 23,4 ± 10,0 %. Таким образом, полученные пористые материалы на основе серебросодержащих ИПЭК могут представлять практический интерес для применения в составе раневых покрытий в качестве активного слоя, несущего антибактериальную и антиоксидантную функции.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Х24В-002) и ВАНТ (проект QTBY01.07/24-25).

Acknowledgments. This work was supported by The Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X24V-002) and VAST (project QTBY01.07/24-25).

Список использованных источников

1. Snyder, R. J. Components and Quality Measures of DIME (Devitalized Tissue, Infection/Inflammation, Moisture Balance, and Edge Preparation) in Wound Care / R. J. Snyder, C. Fife, Z. Moore // Advances in Skin & Wound Care. – 2016. – Vol. 29, № 5. – P. 205. https://doi.org/10.1097/01.ASW.0000482354.01988.b4

2. Kulikouskaya, V. I. Features of the Formation of Interpolyelectrolyte Complexes Based on Chitosan and Pectin / V. I. Kulikouskaya, M. E. Lazouskaya, V. E. Agabekov // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2019. – Vol. 54, № 6. – P. 375–385. https://doi.org/10.1007/s11237-019-09584-8

3. Interpolyelectrolyte complexes: achievements and prospects / V. Izumrudov, B. Mussabayeva, Z. Kasymova [et al.] // Russian Chemical Reviews. – 2019. – Vol. 88, № 10. – P. 1046–1062. https://doi.org/10.1070/RCR4877

4. Hydrogels Based on Polyelectrolyte Complexes: Underlying Principles and Biomedical Applications / B. Sim, J. J. Chang, Q. Lin [et al.] // Biomacromolecules. – 2024. – Vol. 25, № 12. – P. 7563–7580. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.4c01240

5. Fabrication and characterization of pectin-based three-dimensional porous scaffolds suitable for treatment of peritoneal adhesions / V. Kulikouskaya, A. Kraskouski, K. Hileuskaya [et al.] // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. – 2019. – Vol. 107, № 8. – P. 1814–1823. https://doi.org/10.1002/jbm.a.36700

6. Kudaibergenov, S. E. Intra- and Interpolyelectrolyte Complexes of Polyampholytes / S. E. Kudaibergenov, N. Nuraje // Polymers. – 2018. – Vol. 10, № 10. – P. 1146. https://doi.org/10.3390/polym10101146

7. Effects of Non-Electrostatic Intermolecular Interactions on the Phase Behavior of pH-Sensitive Polyelectrolyte Complexes / L. Li, S. Srivastava, S. Meng [et al.] // Macromolecules. – 2020. – Vol. 53, № 18. – P. 7835–7844. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00999

8. Požar, J. Complexation between polyallylammonium cations and polystyrenesulfonate anions: the effect of ionic strength and the electrolyte type / J. Požar, D. Kovačević // Soft Matter. – 2014. – Vol. 10, № 34. – P. 6530–6545. https://doi.org/10.1039/C4SM00651H

9. Siband, E. Thermoresponsive Interpolyelectrolyte Complexation: Application to Macromolecular Assemblies / E. Siband, Y. Tran, D. Hourdet // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44, № 20. – P. 8185–8194. https://doi.org/10.1021/ma2013817

10. Evaluation of polyelectrolyte complex-based scaffolds for mesenchymal stem cell therapy in cardiac ischemia treatment / C. Ceccaldi, R. Bushkalova, C. Alfarano [et al.] // Acta Biomaterialia. – 2014. – Vol. 10, № 2. – P. 901–911. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.10.027

11. Wet-Spinning of Biocompatible Core–Shell Polyelectrolyte Complex Fibers for Tissue Engineering / Q. Cui, D. J. Bell, S. B. Rauer [et al.] // Advanced Materials Interfaces. – 2020. – Vol. 7, № 23. – P. 2000849. https://doi.org/10.1002/admi.202000849

12. Hamman, J. H. Chitosan Based Polyelectrolyte Complexes as Potential Carrier Materials in Drug Delivery Systems / J. H. Hamman // Marine Drugs. – 2010. – Vol. 8, № 4. – P. 1305–1322. https://doi.org/10.3390/md8041305

13. Dubashynskaya, N. V. Nano-Sized Fucoidan Interpolyelectrolyte Complexes: Recent Advances in Design and Prospects for Biomedical Applications / N. V. Dubashynskaya, E. R. Gasilova, Y. A. Skorik // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, № 3. – P. 2615. https://doi.org/10.3390/ijms24032615

14. High strength and antibacterial polyelectrolyte complex CS/HS hydrogel films for wound healing / M. Shu, S. Long, Y. Huang [et al.] // Soft Matter. – 2019. – Vol. 15, № 38. – P. 7686–7694. https://doi.org/10.1039/C9SM01380F

15. Sharma, S. Chitosan-Chondroitin sulfate based polyelectrolyte complex for effective management of chronic wounds / S. Sharma, K. L. Swetha, A. Roy // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – Vol. 132. – P. 97–108. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.186

16. Chitosan/hyaluronic acid polyelectrolyte complex hy-drogels in the management of burn wounds / C. Vasile, D. Pieptu, R. P. Dumitriu [et al.] // The Medical-Surgical Journal. – 2013. – Vol. 117, № 2. – P. 565–571.

17. Jones, E. M. The Effect of pH on the Extracellular Matrix and Biofilms / E. M. Jones, C. A. Cochrane, S. L. Percival // Advances in Wound Care. – 2015. – Vol. 4, № 7. – P. 431–439. https://doi.org/10.1089/wound.2014.0538

18. Gethin, G. The significance of surface pH in chronic wounds / G. Gethin // Wounds UK. – 2007. – Vol. 3, № 3. – P. 52–56.

19. Wallace, L. A. Challenges and Opportunities of pH in Chronic Wounds / L. A. Wallace, L. Gwynne, T. Jenkins // Therapeutic Delivery. – 2019. – Vol. 10, № 11. – P. 719–735. https://doi.org/10.4155/tde-2019-0066

20. 2D luminescence imaging of pH in vivo / S. Schreml, R. J. Meier, O. S. Wolfbeis [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2011. – Vol. 108, № 6. – P. 2432–2437. https://doi.org/10.1073/pnas.1006945108

21. Microwave-mediated synthesis of silver nanoparticles in a chitosan matrix and their antibacterial prospects in combination with antiseptic octenidine / V. V. Nikalaichuk, V. I. Kulikouskaya, K. S. Hileuskaya [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2025. – Vol. 709. – P. 136176. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.136176

22. “Green” approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: Physico-chemical characterization and antibacterial activity / K. Hileuskaya, A. Ladutska, V. Kulikouskaya [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – Vol. 585. – P. 124141. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124141

23. Functionalization of pectin by periodate oxidation / B. Gupta, M. Tummalapalli, B. L. Deopura [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 98, № 1. – P. 1160–1165. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.069

24. Cross-Linked Pectin Nanofibers with Enhanced Cell Adhesion / S. Chen, S. Cui, H. Zhang [et al.] // Biomacromolecules. – 2018. – Vol. 19, № 2. – P. 490–498. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b01605

25. Bioactive Electrospun Scaffolds Delivering Growth Factors and Genes for Tissue Engineering Applications / W. Ji, Y. Sun, F. Yang [et al.] // Pharmaceutical Research. – 2011. – Vol. 28, № 6. – P. 1259–1272. https://doi.org/10.1007/s11095-010-0320-6

26. Dehghani, F. Engineering porous scaffolds using gas-based techniques / F. Dehghani, N. Annabi // Current Opinion in Biotechnology. – 2011. – Vol. 22, № 5. – P. 661–666. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.04.005

27. Polymer scaffold fabrication / M. L. Bedell, J. L. Guo, V. Y. Xie [et al.] // Principles of Tissue Engineering. Academic Press. – 2020. – P. 295–315. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818422-6.00018-6

28. Improved in vitro wound healing in response to a superoxidised solution / K. Daly, C. Ball, H. Thomas [et al.] // Journal of Wound Care. – 2024. – Vol. 33, № Sup4. – P. S4–S13. https://doi.org/10.12968/jowc.2024.33.Sup4.S4

References

1. Snyder R. J., Fife C., Moore Z. Components and Quality Measures of DIME (Devitalized Tissue, Infection/Inflammation, Moisture Balance, and Edge Preparation) in Wound Care. *Advances in Skin & Wound Care*, 2016, vol. 29, no. 5, pp. 205. https://doi.org/10.1097/01.ASW.0000482354.01988.b4

2. Kulikouskaya V. I., Lazouskaya M. E., Agabekov V. E. Features of the Formation of Interpolyelectrolyte Complexes Based on Chitosan and Pectin. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2019, vol. 54, no. 6, pp. 375–385. https://doi.org/10.1007/s11237-019-09584-8

3. Izumrudov V. A., Mussabayeva B. K., Kassymova Z. S., Klivenko A. N., Orazzhanova L. K. Interpolyelectrolyte complexes: achievements and prospects. *Russian Chemical Reviews*, 2019, vol. 88, no. 10, pp. 1046–1062. https://doi.org/10.1070/RCR4877

4. Sim B., Chang J. J., Lin Q., Wong J. H. M., Ow V., Leow Y., Wong Y. J., Boo Y. J., Goh R., Loh X. J. Hydrogels Based on Polyelectrolyte Complexes: Underlying Principles and Biomedical Applications. *Biomacromolecules*, 2024, vol. 25, no. 12., pp. 7563–7580. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.4c01240

5. Kulikouskaya V., Kraskouski A., Hileuskaya K., Zhura A., Tratsyak S., Agabekov V. Fabrication and characterization of pectin-based three-dimensional porous scaffolds suitable for treatment of peritoneal adhesions. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 2019, vol. 107, no. 8, pp. 1814–1823. https://doi.org/10.1002/jbm.a.36700

6. Kudaibergenov S. E., Nuraje N. Intra- and Inter polyelectrolyte Complexes of Polyampholytes. *Polymers*, 2018, vol. 10, no. 10, pp. 1146. https://doi.org/10.3390/polym10101146

7. Li L., Srivastava S., Meng S., Ting J. M., Tirrell M. V. Effects of Non-Electrostatic Intermolecular Interactions on the Phase Behavior of pH-Sensitive Polyelectrolyte Complexes. *Macromolecules*, 2020, vol. 53, no. 18, pp. 7835–7844. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00999

8. Pozar J., Kovacevich D. Complexation between polyallylammonium cations and polystyrenesulfonate anions: the effect of ionic strength and the electrolyte type. *Soft Matter*, 2014, vol. 10, no. 34, pp. 6530–6545. https://doi.org/10.1039/C4SM00651H

9. Siband E., Tran Y., Hourdet D. Thermoresponsive Interpolyelectrolyte Complexation: Application to Macromolecular Assemblies. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 20, pp. 8185–8194. https://doi.org/10.1021/ma2013817

10. Ceccaldi C., Bushkalova R., Alfarano C., Lairez O., Calise D., Bourin P., Frugier C., Rouzaud-Laborde C., Cussac D., Parini A., Sallerin.B., Fullana S. G. Evaluation of polyelectrolyte complex-based scaffolds for mesenchymal stem cell therapy in cardiac ischemia treatment. *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, no. 2, pp. 901–911. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.10.027

11. Cui Q., Bell D. J., Rauer S. B., Wessling M. Wet-Spinning of Biocompatible Core–Shell Polyelectrolyte Complex Fibers for Tissue Engineering. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, vol. 7, no. 23, pp. 2000849. https://doi.org/10.1002/admi.202000849

12. Hamman J. H. Chitosan Based Polyelectrolyte Complexes as Potential Carrier Materials in Drug Delivery Systems. *Marine Drugs*, 2010, vol. 8, no. 4, pp. 1305–1322. https://doi.org/10.3390/md8041305

13. Dubashynskaya N. V., Gasilova E. R., Skorik Y. A. Nano-Sized Fucoidan Interpolyelectrolyte Complexes: Recent Advances in Design and Prospects for Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, vol. 24, no. 3, pp. 2615. https://doi.org/10.3390/ijms24032615

14. Shu M., Long S., Huang Y., Li D., Li H., Li X. High strength and antibacterial polyelectrolyte complex CS/HS hydrogel films for wound healing. *Soft Matter*, 2019, vol. 15, no. 38, pp. 7686–7694. https://doi.org/10.1039/C9SM01380F

15. Sharma S., Swetha K. L., Roy A. Chitosan-Chondroitin sulfate based polyelectrolyte complex for effective management of chronic wounds. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 132, pp. 97–108. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.186

16. Vasile C., Pieptu D., Dumitriu R. P., Panzariu A., Profire L. Chitosan/hyaluronic acid polyelectrolyte complex hydrogels in the management of burn wounds. *The Medical-Surgical Journal*, 2013, vol. 117, no. 2, pp. 565–571.

17. Jones E. M., Cochrane C. A., Percival S. L. The Effect of pH on the Extracellular Matrix and Biofilms. *Advances in Wound Care*, 2015, vol. 4, no. 7, pp. 431–439. https://doi.org/10.1089/wound.2014.0538

18. Gethin G. The significance of surface pH in chronic wounds. *Wounds UK*, 2007, vol. 3, no. 3, pp. 52–56.

19. Wallace L. A., Gwynne L., Jenkins T. Challenges and Opportunities of pH in Chronic Wounds. *Therapeutic Delivery*, 2019, vol. 10, no. 11, pp. 719–735. https://doi.org/10.4155/tde-2019-0066

20. Schreml S., Meier R. J., Wolfbeis O. S., Landthaler M., Szeimies R. M., Babilas P. 2D luminescence imaging of pH *in vivo*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, vol. 108, no. 6, pp. 2432–2437. https://doi.org/10.1073/pnas.1006945108

21. Nikalaichuk V. V., Kulikouskaya V. I., Hileuskaya K. S., Halinouski N. A., Vinh T. Q., Ladutska A. I., Kozerozhets I. V. Microwave-mediated synthesis of silver nanoparticles in a chitosan matrix and their antibacterial prospects in combination with antiseptic octenidine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, vol. 709, pp. 136176. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.136176

22. Hileuskaya K., Ladutska A., Kulikouskaya V., Kraskouski A., Novik G., Kozerozhets I., Kozlovskiy A., Agabekov V. "Green" approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: Physico-chemical characterization and antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, vol. 585, pp. 124141. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124141

23. Gupta B., Tummalapalli M., Deopura B. L., Alam M. S. Functionalization of pectin by periodate oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 98, no. 1, pp. 1160–1165. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.069

24. Chen S., Cui S., Zhang H., Pei X., Hu J., Zhou Y., Liu Y. Cross-Linked Pectin Nanofibers with Enhanced Cell Adhesion. *Biomacromolecules*, 2018, vol. 19, no. 2, pp. 490–498. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b01605

25. Ji W., Sun Y., Yang F., Beucken J. J., Fan M., Chen Z., Jansen J. A. Bioactive Electrospun Scaffolds Delivering Growth Factors and Genes for Tissue Engineering Applications. *Pharmaceutical Research*, 2011, vol. 28, no. 6, pp. 1259–1272. https://doi.org/10.1007/s11095-010-0320-6

26. Dehghani F., Annabi N. Engineering porous scaffolds using gas-based techniques. *Current Opinion in Biotechnology*, 2011, vol. 22, no. 5, pp. 661–666. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.04.005

27. Bedell M. L., Guo J. L., Xie V. Y., Navara A. M., Mikos A. G. *Polymer scaffold fabrication. Principles of Tissue Engineering.* Academic Press, 2020, pp. 295–315. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818422-6.00018-6

28. Daly K., Ball C., Thomas H., Krishnen R. Improved in vitro wound healing in response to a superoxidised solution. *Journal of Wound Care*, 2024, vol. 33, iss. Sup4, pp. S4–S13. https://doi.org/10.12968/jowc.2024.33.Sup4.S4

Информация об авторах

Николайчук Виктория Викторовна – аспирант, научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vica10bcn@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-3657-1353

Куликовская Виктория Игоревна – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulikouskaya@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-6505-3929

Ду Ван Конг – доктор химических наук, главный исследователь. Институт материаловедения Вьетнамской академии наук и технологии (ул. Хоанг Куок Вьет, 18, район Каугиай, Ханой, Вьетнам). E-mail: dvcong@ism.vast.vn; https://orcid.org/0000-0002-0024-1424

Information about the author

Nikalaichuk Viktoryia V. – Postgraduate Student, Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vica10bcn@gmail.com; https://orcid.org/0000-0002-3657-1353

Kulikouskaya Viktoryia I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulikouskaya@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-6505-3929

Do Van Cong – Dr. Sci. (Chemistry), Principal Investigator. Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology (18, Hoang Quoc Viet Street, CauGiay District, Hanoi, Vietnam). E-mail: dvcong@ism.vast.vn; https://orcid.org/0000-0002-0024-1424

ISSN 1561-8331 (Print
ISSN 2524-2342 (Online)

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 661.631.85
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-155-165

Поступила в редакцию 10.07.2024
Received 10.07.2024

А. Ж. Алламуратова[1], А. У. Эркаев[2], А. М. Реймов[1], С. А. Казахбаев[1], О. Б. Дормешкин[3]

[1]Каракалпакский государственный университет, Нукус, Каракалпакстан
[2]Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан
[3]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ГУМИНСОДЕРЖАЩЕГО СУПЕРФОСФАТА С ДОБАВКАМИ АЗОТНЫХ И КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ

Аннотация. Показана возможность получения сложных органоминеральных NPK-удобрений на основе желваковых фосфоритов Каракалпакстана и мытого обожженного концентрата (МОК-26) из фосфоритов Кызылкумов путем их обработки продуктом окисленного и аммонизированного бурого угля Ангренского месторождения с последующим добавлением в смесь порошков сульфата калия, аммофоса, карбамида и аммиачной селитры. Фосфатный минерал ходжакульского сырья состоит из курскита и франколита в равных количествах, а порлытауского – только из курскита. МОК-26 относятся к зернистым типам, главным минералом которых является франколит. Установлено, что среди разработанных сложных удобрений самым концентрированным по сумме питательных элементов является продукт, полученный в присутствии карбамида. В продуктах из желваковой фосфоритовой муки Каракалпакстана относительно высокое содержание усвояемой формы фосфора говорит о высокой их реакционной способности. При внесении предлагаемых новых видов сложных удобрений на основе местного сырья структура почв заметно улучшается, при этом экономия дорогостоящих минеральных удобрений составляет 30–35 %, воды для орошения – 10–12 %, а урожайность хлопчатника при этом повышается на 2–4 %.

Ключевые слова: фосфориты Центральных Кызылкумов и Каракалпакстана, серная кислота, бурый уголь, аммиачная вода, минеральные соли, активация, сложные NPK-удобрения, физико-химические методы анализа

Для цитирования. Исследование процесса получения сложных органоминеральных удобрений на основе гуминсодержащего суперфосфата с добавками азотных и калийных солей / А. Ж. Алламуратова А. У. Эркаев, А. М. Реймов [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 2. – С. 155–165. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-155-165

A. Zh. Allamuratova[1], A. U. Erkaev[2], A. M. Reymov[1], S. A. Kazakbaev[1], O. B. Dormeshkin[3]

[1]Karakalpak State University, Nukus, Karakalpakstan
[2]Tashkent Institute of Chemical Technology, Tashkent, Uzbekistan
[3]Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

STUDY OF THE PROCESS OF PRODUCING COMPLEX ORGANOMINERAL FERTILIZERS BASED ON HUMIN-CONTAINING SUPERPHOSPHATE WITH ADDITIONS OF NITROGEN AND POTASSIUM SALTS

Abstract. The possibility of obtaining complex organomineral NPK-fertilizers based on nodular phosphorites of Karakalpakstan and washed burned concentrate (WBC-26) from Kyzylkum phosphorites by treating them with a product of oxidized and ammoniated brown coal from the Angren deposit with subsequent addition of potassium sulfate, ammophos, urea and ammonium nitrate powders to the mixture, has been shown. The phosphate mineral of the Khodzhakul raw material consists of kurskite and francolite in equal quantities, and the Porlytau raw material consists of kurskite only. WBC-26 is of granular type, the main mineral of which is francolite. It has been established that among the developed complex fertilizers, the most concentrated in terms of the amount of nutrients is the product obtained in the presence of urea. In products made from nodule phosphate flour of Karakalpakstan, the relatively high relative content of the digestible form of phosphorus indicates their high reactivity. When introducing the proposed new types of complex fertilizers based on local raw materials,

the soil structure noticeably improves, while expensive mineral fertilizers are saved by 30–35 %, and irrigation water – by 10–12 %. Additionally, cotton yield increases by 2–4 %.

Keywords: phosphorites of Central Kyzylkum and Karakalpakstan, sulfuric acid, brown coal, ammonia water, mineral salts, activation, complex NPK-fertilizers, physicochemical methods of analysis

For citation. Allamuratova A. Zh., Erkaev A. U., Reymov A. M., Kazakbaev S. A., Dormeshkin O. B. Study of the process of producing complex organomineral fertilizers based on humin-containing superphosphate with additions of nitrogen and potassium salts. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 2, pp. 155–165 (in Russian). (https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-155-165

Введение. По данным Государственного комитета по статистике Республики Узбекистан, численность населения республики – 37 003 347 человек [1]. Ежедневно число постоянных жителей Узбекистана увеличивается в среднем на 1,8 тыс. человек. Рост численности населения ведет к увеличению спроса на продукты питания в условиях повышения благосостояния населения, сокращения посевных площадей и дефицита водных ресурсов, что обусловливает необходимость интенсификации сельского хозяйства, разработки и внедрения новых технологий [2].

Главным фактором получения высокого и качественного урожая сельскохозяйственных культур является их полноценное питание, в первую очередь азотом, фосфором и калием, а также гуминовыми веществами. Фосфор участвует в строении клеточной ткани растений. При его дефиците в почве у растений нарушаются обменные процессы, ими плохо усваиваются калий и азот. Ежегодно в зависимости от типа почв и выращиваемых на них культур из почв отчуждается от 30 до 60 % фосфора, что ведет к оскудению и падению их плодородия [3]. Естественным путем восстановить запасы фосфора в почве невозможно. Для его пополнения требуется внесение удобрений в виде природных и искусственных соединений фосфора (удобрения). В мире около 85 % природных фосфатов используется для производства фосфорных удобрений. Запасы фосфатных руд выявлены более чем в 60 странах и оцениваются в 63 067 млн т, в том числе 57 807 млн т фосфоритных (91 мас.%) и 5 260 млн т апатитовых (9 мас.%) руд [4].

В Узбекистане основным фосфатным сырьем являются зернистые фосфориты Кызылкумского месторождения, утвержденные запасы которых составляют 384 413 тыс. т фосфоритных руд или 73 916 тыс. т P_2O_5. Усредненная проба фосфорита содержит (мас.%): 16,2 P_2O_5; $CaO : P_2O_5 = 2,9$; 17,7 CO_2; 0,6 MgO; 2,9 ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$); 1,5 ($K_2O + Na_2O$); 2,7 SO_3; 1,9 F; 7,8 нерастворимого остатка; 0,1 Cl. Руда имеет следующий средний минеральный состав, %: франколит – 56,0; кальцит – 26,5; кварц – 7,5–8,0; гидрослюдистые минералы и полевые шпаты – 4,0–4,5; гипс – 1,0; цеолит – менее 1; органическое вещество – около 0,5 [5].

Это сырье не пригодно для производства концентрированных фосфорных удобрений, поэтому для обогащения карбонатного фосфатного сырья применяется метод обжига [6]. С 2014 г. Кызылкумский фосфоритовый комплекс выпускает 716 тыс. т МОК-26 с содержанием 26 % (или 186,16 тыс. т) P_2O_5. Однако по схеме обогащения, разработанной компанией Engineering Dobersek GmbH (Германия), из добываемых 1 876 тыс. т фосфатной руды, содержащей 17,12 % P_2O_5 (321 тыс. т P_2O_5), в качестве отходов образуется большое количество хвостов обогащения – 1 158 тыс. т со средним содержанием 11,6 % (134 770 т) P_2O_5 (минерализованная масса (12–14 % P_2O_5), шламовый фосфорит (10–12 % P_2O_5) и пылевидная фракция (18–20 % P_2O_5)). Из них 9,6 % появляется при сухой сортировке на площадке рудоконтрольной станции, 28,3 % – при гидросортировке и 4,1 % – на стадиях сушки и обжига. В общем случае с фосфоритными отходами теряется 42 % P_2O_5 от исходного в руде. В настоящее время уже накоплено около 10 млн т минерализованной массы и более 3 млн т шламового фосфорита, при этом отсутствует эффективная и ресурсосберегающая технология переработки отходов обогащения [7].

Кальциевый модуль в МОК-26 достаточно высок ($CaO : P_2O_5 = 2,0–2,1$). В Хибинском апатитовом концентрате он равен 1,3, в фосфоритной муке Каратау – 1,6. Это означает, что при получении экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из МОК-26 расход серной кислоты на 23 % превышает ее расход при переработке фосфоритной муки Каратау и 40 % – при переработке апатитового концентрата. Дело в том, что при обжиге фосфорита разлагается карбонат кальция, углекислота улетает, а свободный оксид кальция остается в концентрате и именно он вызывает большой расход кислоты. Из-за резкого повышения температуры, вызванного экзотермичностью процесса разложения, свободный кальций вызывает коррозию металлов.

В связи с этим необходимо совершенствовать процессы обогащения и переработки кызылкумских фосфоритов, пересмотреть более эффективные способы их обогащения, а также изыскать другие фосфатные сырьевые источники с целью расширения фосфатной фазы для производства фосфорных удобрений и кормовых фосфатов.

В качестве альтернативы к термическому обогащению предложены химические способы обогащения карбонатных фосфоритов Кызылкумов с применением неорганических и органических кислот [8, 9]. При этом полученные концентраты по качеству полностью соответствуют требованиям производства ЭФК. Однако результаты данных работ пока не вышли за рамки лабораторных исследований.

В плане расширения фосфатной базы для производства фосфорных удобрений могут служить желваковые фосфориты Каракалпакстана, которые пока в промышленном масштабе не разрабатываются. На территории Каракалпакстана выявлен ряд районов, где имеются фосфориты: Худжакуль, Султан-Уиздаг, Ходжейли, Назархан, Чукай-Тукай, Порлытау и др. [10]. Их преимущество заключается в следующем: они находятся в непосредственной близости от потребителя; не требуют больших капиталовложений; могут быть введены в разработку в короткие сроки; продукция (сыромолотые фосфориты) значительно дешевле, чем любая другая фосфатная продукция.

По минералогическому составу руда Каракалпакии близка к фосфатам Егорьевского, Вятско-Камского и Чилисайского месторождений [11]. Однако вовлечение этих фосфоритных руд в кислотную переработку связано со значительными трудностями, которые обусловлены наличием в фосфатном сырье сопутствующих примесей, в первую очередь кремнезема (до 50 % SiO_2) и глауконита (до 10 % $(K,H_2O)(Fe^{3+},Fe^{2+},Mg)_2\,[Si_3A1O_{10}] \cdot H_2O$).

В условиях острого дефицита фосфорных удобрений все вышеперечисленные фосфориты после их соответствующей обработки могут рассматриваться как местные удобрения, не претендующие на полное удовлетворение потребности страны в фосфорных удобрениях, но способные поднять урожайность сельскохозяйственных культур в своих регионах [12].

Обычно в преобладающей массе руд фосфор находится в таких минеральных формах, которые плохо усваиваются растениями. Одним из немногочисленных исключений как раз и являются желваковые фосфориты. В них относительное содержание лимонно-растворимой формы P_2O_5 составляет до 40 %, что намного больше, чем в зернистых, ракушечных и апатитовых рудах [13].

Определена линейная зависимость агрохимических характеристик известных видов фосфатного сырья различных месторождений от величины параметра элементарной ячейки a_0 [14]. По полученным значениям a_0 фосфориты располагаются в порядке ее возрастания: к 1-й группе относятся желваковые, ко 2-й – зернистые, к 3-й – ракушечные фосфориты, а к 4-й – апатиты. Минимальные значения параметра ячейки находятся у желваковых фосфоритов, а максимальные – у апатитов. Делается вывод о том, что чем ниже величина кристаллов, тем больше их взаимодействие с почвенными растворами, следовательно, тем выше агрохимическая эффективность, что позволяет предсказывать перспективность использования того или иного фосфатного сырья в качестве минерального удобрения в виде измельченной муки, не прибегая к многолетним испытаниям.

Использование тонко размолотого фосфорита как непосредственного удобрения, без какой либо химической обработки, обеспечивало бы сельское хозяйство наиболее дешевым фосфорным удобрением [15]. Наиболее высокий эффект фосфоритная мука проявляет при реализации приема «фосфоритование почв», который заключается в разовом внесении в почву на длительный срок (до 5 лет и более) не менее 1 т/га P_2O_5 [16].

Фосфоритная мука успешно применяется в больших количествах на кислых почвах, а на нейтральных, карбонатных почвах Узбекистана она неэффективна. Для того чтобы расширить диапазон применения фосфоритной муки и на нейтральные почвы, нужно повысить в ней усвояемую форму фосфора.

Для этого подойдет так называемая механохимическая активация, когда перевод неусвояемой для растений формы P_2O_5 в усвояемую производится механически в присутствии каких-либо химических реагентов [17–23]. Это хотя и обеспечивает повышение цитратной растворимости фосфатного минерала, но в полученных удобрениях отсутствует водорастворимая форма фосфора, которая очень необходима растениям с коротким вегетационным периодом. Для получения

водорастворимых фосфорных удобрений из бедного сырья подходит сернокислотная его активация с получением простого суперфосфата [11].

Как известно, в странах ЕС декларируется, что в комплексных удобрениях минимальное содержание азота должно быть не менее 3 %, а P_2O5 и K_2O – не менее 5 % при общем содержании питательных компонентов не менее 20 %. А. Ф. Георгиевским и В. М. Бугиным [3] рассматривается опыт разработки и освоения выпуска комплексного NPK-удобрения (6 : 11 : 11) со следующей характеристикой: $P_2O_{5общ.}$ – 10,8 %, $P_2O_{5усв.}$ – 10,7 %, $P_2O_{5в.р.}$ – 7,4 %, $P_2O_{5своб.}$ – отс., N – 5,84 %, K_2O – 11,17 %, CaO – 17,3 %, SO_3 – 32,9 %. Гранулы имеют статическую прочность 31,2 кгс/см^2. Удобрение содержит увеличенное количество питательных компонентов, не слеживается. При изготовлении 1 т NPK-удобрения в натуре потребность в топливе снижается более чем на 20 % по сравнению с выпуском 1 т суперфосфата аммонизированного.

Подобное исследование выполнено М. М. Винник, Л. Н. Ербановой, П. М. Зайцевым [24], где для получения фосфорного удобрения, обогащенного дополнительными питательными элементами, процесс разложения апатитового концентрата серной кислотой осуществляли с добавкой: 1-й вариант – гидрофосфат аммония; 2-й вариант – гидрофосфаты аммония и калия.

Цель работы – получение сложных органоминеральных удобрений азота и калия на основе переработки продукта окисления бурого угля серной кислотой, МОК, фосфоритов Ходжакуль и Порлытау и минеральных солей (аммиачная селитра, карбамид, аммофос и сульфат калия).

Методика и методы исследования. Для проведения лабораторных исследований использовались следующие сырьевые компоненты: МОК-26, два вида желваковой фосфоритовой муки, состав которых приведен в табл. 1, бурый уголь Ангренского месторождения (мас.%): влага – 14,1; зола – 13,7; органика – 72,2; гуминовые кислоты – 4,1 % на органическую массу, а также минеральные соли: аммиачная селитра (34 % N), карбамид (46 % N), аммофос (46 % P_2O_5, 11 % N) и сульфат калия (50 % K_2O).

Таблица 1. **Содержание компонентов в исходных фосфоритах**

Table 1. **Content of components in the original phosphorites**

Компонент, мас.%	Наименование сырья		
	МОК-26	Фосфориты Ходжакуля	Фосфориты Порлытау
Cr	0,01	0,06	0,04
MnO	0,07	0,11	0,09
Cu	0,0046	0,0037	0,05
Zn	0,01	0,0058	0,0056
Sr	0,15	0,14	0,16
I	0,0003	0,0017	0,0014
Ba	0,03	0,02	0,02
Ge	0,0069	0,01	0,01
Sm	–	0,02	0,03
Rb	0,0013	0,0029	0,0023
Na_2O	0,02	0,56	0,69
MgO	0,17	0,30	0,34
Al_2O_3	1,52	2,07	2,09
Fe_2O_3	0,37	2,92	4,15
SiO_2	7,51	18,23	16,28
P_2O_5	26,00	19,11	18,34
CaO	50,58	43,49	44,11
SO_3	1,57	1,49	0,96
K_2O	0,55	1,77	1,85
Cl	0,04	0,02	0,08
U	0,0074	0,0083	0,0059
Ti	–	0,13	0,15

Следует отметить, что фосфатный минерал ходжакульского сырья состоит из курскита и франколита в равных количествах, а порлытауского – только из курскита. МОК-26 относятся к зернистым типам, главным минералом которых является франколит.

Сначала осуществлялось окисление бурого угля 65%-й серной кислотой с целью повышения в нем содержания гуминовых веществ. Для этого бурый уголь тщательно измельчали в ступке до 0,2–0,25 мм. Навеску угля взвешивали и помещали в колбу объемом 500 мл, скрепляли в штативе, задавали необходимую температуру (50 °С) в контактном термометре. Затем медленно приливали серную кислоту, после чего продукт окисления нейтрализовали аммиачной водой, обработали (активировали) фосфатные материалы (МОК, фосфоритовая мука) в течение 10 мин. Далее к ним добавляли минеральные соли в различных соотношениях N : P_2O_5 : K_2O, перемешивали до однородной массы. Необходимое количество компонентов, взятых для приготовления сложных композиций, приведены в табл. 2.

Таблица 2. **Расход исходных сырьевых материалов для получения сложных органоминеральных NPK-удобрений (кг)**

Table 2. **Consumption of initial raw materials for the production of complex organomineral NPK-fertilizers (kg)**

Исходные материалы	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
МОК-26	100	100	100	–	–
Желваковый фосфорит	–	–	–	100	100
Серная кислота (65%-я)	95,01	95,10	95,11	87,35	87,63
Сульфат калия	18,03	20,05	20,05	18,00	22,26
Уголь	5,00	10,04	10,12	5,04	5,09
Аммофос	50,03	50,11	50,21	69,99	69,95
Карбамид	–	17,10	–	–	–
Аммиачная селитра	–	–	22,06	51,66	68,95
Аммиачная вода	15,00	18,20	15,17	14,00	17,05

Приготовленные таким образом смеси увлажняли водой до 7–16,6 % и гранулировали при 75–80 °С. Гранулирование удобрений осуществлялось с применением лабораторного тарельчатого гранулятора. Полученные гранулы высушивали в сушильном шкафу при 80–85 °С до остаточной влажности 0,8–1,2 %, охлаждали, измельчали, после чего определяли их химический состав по известным методикам [25]. Усвояемую форму фосфора определяли по 2%-му раствору лимонной кислоты. В продуктах органическую массу (ОМ) определяли по разности между 100 и суммой процентных содержаний золы и влаги (ГОСТ 9517-76).

Рентгенографический анализ продуктов проводили на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония). Применяли CuKα-излучение (β-фильтр, Ni, режим тока и напряжения трубки – 30 мА и 30 кВ) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин, угол сканирования изменялся от 4 до 80°. При снятии применялась камера со скоростью вращения 30 об/мин. Качественная и количественная идентификация фаз представленных образцов производилась с помощью программы MATCH.

Морфология и микроструктура поверхности и сечение отдельных гранул полученных удобрений осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия). Так как материал не токопроводящий, на поверхность образца был нанесен тонкий слой углерода толщиной 5–10 нм с использованием напыления от углеродной нити на установке Quorum-Q150R ES.

ESI масс-спектрометрические исследования осуществляли на масс-спектрометре 6420 Triple Quad LC/MS (Agilent Technologies, USA). Регистрацию масс-спектров проводили с отрицательной и положительной ионизацией. Параметры масс-спектрометра были выбраны следующие: диапазон сканирования – 50–2 200 м/г, расход газа осушителя – 3 л/мин, температура газа – 300 °С, давление газа на игле распылителе – 20 бар, температура испарителя – 300 °С, напряжение на капилляре – 4 000 В. С помощью микроскопа и энергетического дисперсионного ана-

лизатора (ЭДР-анализ) (Inca, Oxford Instruments, UK) одновременно определялся элементный состав проб.

Результаты и их обсуждение. Химический и солевой составы полученных продуктов приведены в табл. 3–6, их рентгенограммы, микроструктура и элементный состав – на рис. 1 и 2.

Таблица 3. **Состав сложных органоминеральных NPK-удобрений в зависимости от вида массового соотношения N : P_2O_5 : K_2O**

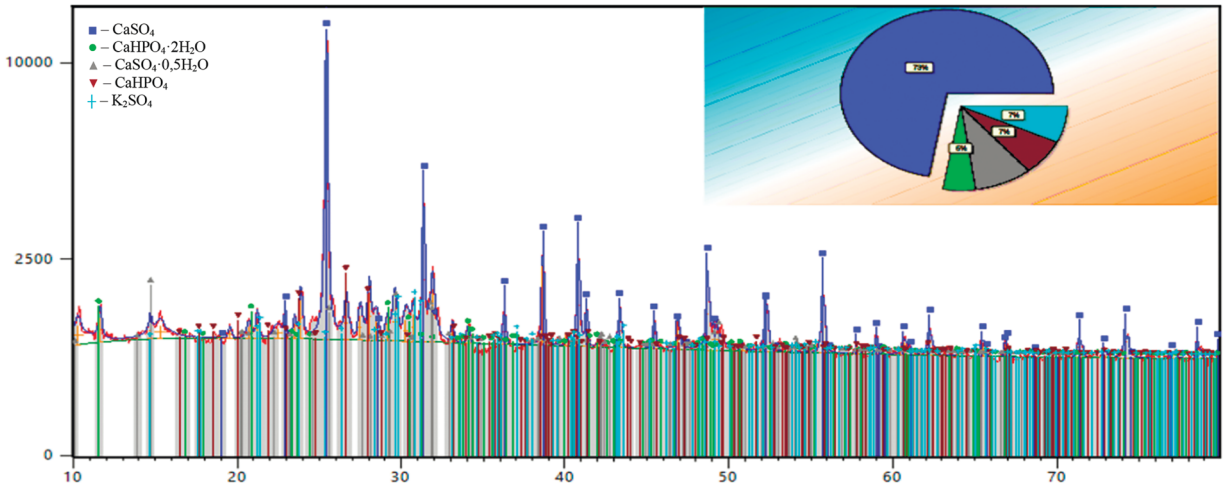
Table 3. **Composition of complex organomineral NPK-fertilizers depending on the type of mass ratio N : P_2O_5 : K_2O**

Компоненты, мас.%	Соотношение N : P_2O_5 : K_2O				
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
	1 : 11,32 : 1,62	1 : 5,74 : 0,75	1 : 5,91 : 0,79	1 : 8,65 : 1,89	1 : 7,50 : 1,22
N	2,56	5,54	5,19	3,19	3,20
$P_2O_{5общ.}$	20,54	18,60	18,31	17,04	15,62
$P_2O_{5усв.}$	18,15	10,84	13,80	13,79	14,02
$P_2O_{5водн.}$	15,53	7,28	7,22	6,74	9,17
K_2O	4,14	4,17	4,09	6,02	3,92
OM	1,74	3,52	3,09	1,35	1,26
CaO	26,60	23,18	23,20	18,20	17,09
MgO	0,78	1,00	1,10	2,20	2,11
$P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$	88,36	58,28	75,37	80,93	89,76
$P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$	75,61	39,14	39,43	39,55	58,71
Сумма питательных компонентов ($N+P_2O_{5усв.}+K_2O+OM$)	26,59	24,07	26,17	24,35	22,4

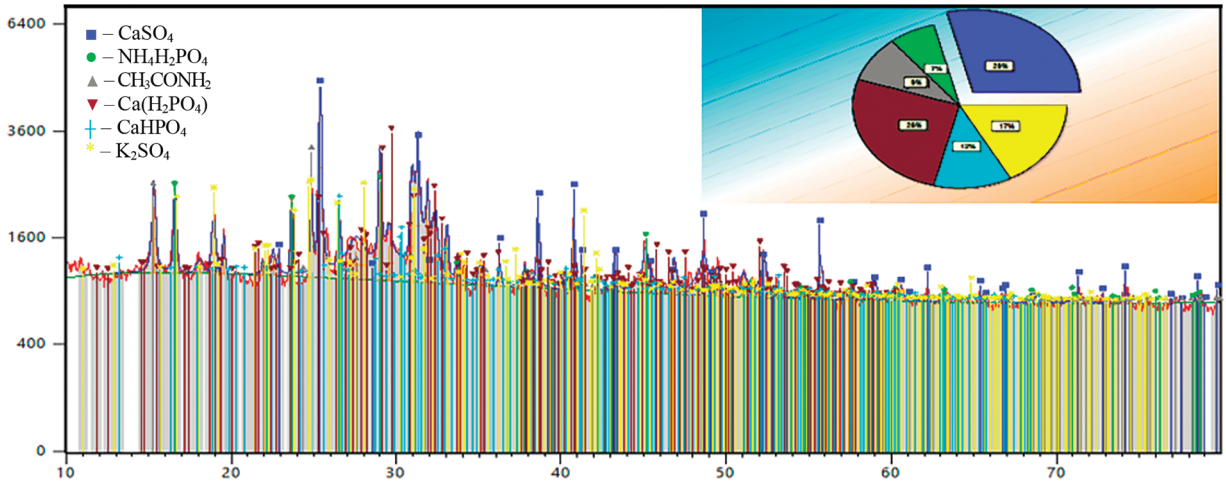
Таблица 4. **Содержание компонентов в сложных органоминеральных NPK-удобрениях**

Table 4. **Content of components in complex organomineral NPK-fertilizers**

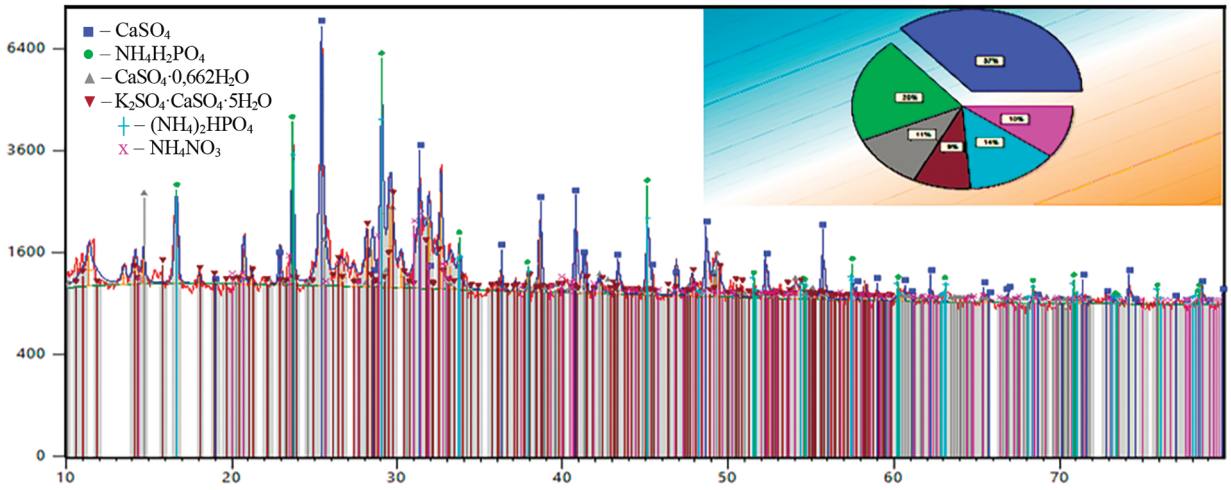
Компоненты, мас.%	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5
Cr	0,0045	0,0069	0,0074	0,0010	0,0015
MnO	0,0300	0,0600	0,0500	0,0400	0,0500
Cu	0,0021	0,0100	0,0039	0,0020	0,0015
Zn	0,0067	0,1200	0,0065	0,0038	0,0028
Sr	0,0500	0,0500	0,0500	0,0600	0,0100
I	0,0002	≤ 0,0001	≤ 0,0001	0,0001	0,0010
Ba	0,0087	0,0100	0,0077	0,0100	0,0025
Ge	0,0019	0,0025	≤ 0,0007	0,0015	0,0006
Rb	0,0004	0,0005	0,0005	0,0017	0,0017
Na_2O	0,1200	0,1000	0,0900	0,0800	0,1100
MgO	0,4000	0,5800	0,9700	0,7500	0,8700
Al_2O_3	8,5400	10,3800	9,0200	6,7900	2,0800
Fe_2O_3	2,0600	2,6000	3,0200	1,7200	3,4100
SiO_2	9,6800	11,9800	13,0400	13,4500	6,8600
P_2O_5	20,0400	18,0000	17,9100	17,8000	16,2200
CaO	22,9800	25,8700	25,4100	17,7500	16,8100
K_2O	2,8900	3,2600	3,9900	5,1100	3,7500
Cl	0,0600	0,6500	0,3400	1,9800	2,2000
Ti	0,0200	0,0200	0,0300	0,0600	0,1200
U	0,0023	0,0028	0,0026	0,0010	0,0002



Образец 1



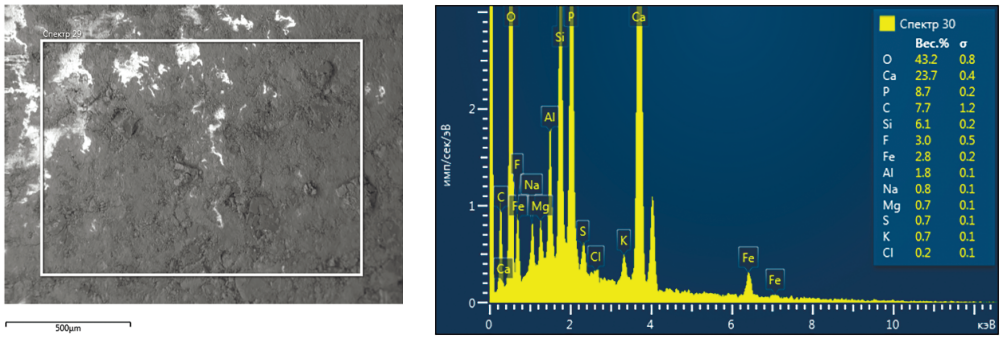
Образец 2



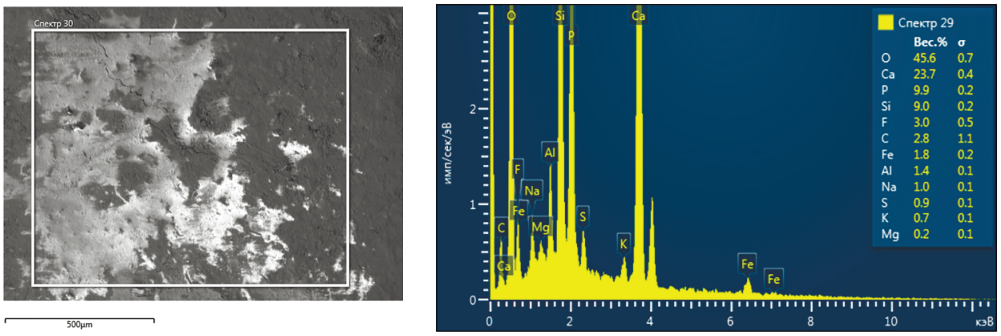
Образец 3

Рис. 1. Рентгенограммы образцов сложных органоминеральных NPK-удобрений (нумерация образцов соответствует нумерации образцов табл. 3)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples of complex organomineral NPK fertilizers (sample numbering corresponds to sample numbering in Table 3)



Образец 4



Образец 5

Рис. 2. Микрофотография и энергодисперсионный спектральный анализ образцов сложных органоминеральных NPK-удобрений (нумерация образцов соответствует нумерации образцов табл. 3)

Fig. 2. Microphotograph and energy-dispersive spectral analysis of samples of complex organomineral NPK-fertilizers (sample numbering corresponds to sample numbering in Table 3)

Из табл. 3 видно, что при различных соотношениях N : P_2O_5 : K_2O в получаемых сложных удобрениях из МОК-26 содержание $P_2O_{5общ.}$ составляет 18,31–20,54 мас.%; $P_2O_{5усв.}$: $P_2O_{5общ.}$ = = 58,28–88,36 мас.%; $P_2O_{5водн.}$: $P_2O_{5общ.}$ = 39,14–75,61 мас.%; N – 2,56–5,54 мас.%; K_2O – 4,09–4,17 мас.%; ОМ – 1,74–3,52 мас.% и с суммой питательных компонентов – 24,07–26,59 мас.%. В таких удобрениях из фосфоритов Каракалпакстана эти показатели составляют 15,62–17,04; 80,93–89,76; 39,55–58,71; 3,19–3,20; 3,92–6,02; 1,26–1,35 и 22,4–24,35 мас.% соответственно. Относительно высокое содержание усвояемой формы фосфора говорит о высокой реакционной способности желваковой фосфоритовой муки Каракалпакстана.

Необходимо отметить, что при смешении желваковой фосмуки с физиологически кислыми солями, особенно сульфатом калия, происходит активация фосфатного минерала сырья, приводящая к повышению усвояемой формы P_2O_5. Это означает, что при приготовлении сложных удобрений протекает обменная химическая реакция. Показано, что питательные вещества улучшают физико-химические и механические показатели готовых продуктов, придавая им товарные качества.

Изучен минералогический состав сложных удобрений с использованием рентгенофазового, спектрального и энергодисперсионного методов анализа. На рис. 1 приведена рентгенограмма сложных органоминеральных NPK-удобрений. Нумерация образцов соответствует нумерации табл. 3.

Из рис. 1 и табл. 5 видно, что в продуктах содержится сульфат калия, сульфат кальция, дигидрофосфат аммония, гидрофосфат кальция, гидросульфат кальция, моногидрофосфат кальция и нитрата аммония. В смесях образуются новые соединения, не имеющиеся в исходных компонентах, в частности сульфат кальция, брушит, хлорид кальция.

На рис. 2. и табл. 6 приведены результаты энергодисперсионного спектра сложных удобрений, полученных из фосфоритов Каракалпакстана и удобрительных солей. Видно, что содержание элементарного фосфора – 8,66 и 9,88 мас.%, а содержание железа – 3,02 и 2,98 мас.% соответственно для двух проб из второй партии.

Таблица 5. **Солевой состав сложных органоминеральных NPK-удобрений (на основе результатов рентгенографического исследования)**

Table 5. **Salt composition of complex organomineral NPK fertilizers (based on the results of X-ray studies)**

Соединения, мас.%	Образец 1	Образец 2	Образец 3
$CaSO_4$	73	29	37
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	6	26	–
$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	7	–	11
$CaH_2P_2O_7$	7	–	–
K_2SO_4	7	17	–
$NH_4H_2P_2O_7$	–	7	34
$(NH_2)_2CO$	–	9	–
$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 5H_2O$	–	–	8
$CaHPO_4$	–	12	–
NH_4NO_3	–	–	10

Таблица 6. **Элементный состав сложных органоминеральных NPK-удобрений (на основе энергодисперсионного спектра)**

Table 6. **Elemental composition of complex organomineral NPK fertilizers (based on energy-dispersive spectrum)**

Элементы, мас.%	Образец 4	Образец 5
C	7,75	2,79
O	43,16	45,65
F	3,02	2,98
Na	0,85	0,98
Mg	0,68	0,23
Al	1,80	1,42
Si	6,12	8,99
P	8,66	9,88
S	0,67	0,90
Cl	0,17	–
K	0,66	0,65
Ca	23,69	23,73
Fe	2,78	1,80

При внесении предлагаемых новых видов фосфорсодержащих удобрений на основе местного сырья структура почвы заметно улучшается, при этом экономия дорогостоящих минеральных удобрений составляет 30–35 %, воды для орошения – 10–12 %, а урожайность хлопчатника повышается на 2–4 %.

Заключение. В условиях дефицита фосфорсодержащих удобрений низкосортные желваковые фосфориты Каракалпакии могут стать альтернативой МОК. Фосфатный минерал ходжакульского сырья состоит из курскита и франколита в равных количествах, порлытауского – только из курскита. МОК относится к зернистым типам, главным минералом которых является франколит.

Изучен процесс получения сложных органоминеральных удобрений на основе переработки продукта окисления бурого угля серной кислотой, МОК, фосфоритов Ходжакульского и Порлытауского месторождений и минеральных солей (аммиачная селитра, карбамид, аммофос и сульфат калия). Минеральные питательные вещества улучшают физико-химические и механические показатели готовых продуктов, придавая им товарные качества.

Таким образом, выполненный комплекс исследований является предпосылкой для вовлечения низкосортного фосфатного сырья в производство сложных органоминеральных NPK-удобрений широкого ассортимента, тем самым существенно расширяя фосфатную сырьевую базу. Для производства сложных удобрений эффективной добавкой считаются аммофос, сульфат кальция, карбамид и нитрат аммония.

Список использованных источников

1. Население Узбекистана // Википедия. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Население_Узбекистана#cite_note-1 (дата обращения: 15.05.2024).

2. Фалина, Н. В. Мировой рынок минеральных удобрений / Н. В. Фалина, Д. О. Дюкарев // Economics. – 2016. – № 1 (10). – URL: https://scienceproblems.ru/images/PDF/2016/1/mirovoj-rynok-mineralnyh-udobrenij.pdf (дата обращения: 15.05.2024).

3. Георгиевский, А. Ф. Современное состояние и перспективы развития фосфатно-сырьевой базы России / А. Ф. Георгиевский, В. М. Бугина // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2020. – Т. 21, № 3. – С. 197–207. http://doi.org/10.22363/2312-8143-2020-21-3-197-207

4. Ангелов, Л. И. Перспективы обеспеченности промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / Л. И. Ангелов, Д. П. Алейнов, Б. В. Левин // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 7. – С. 11–17.

5. Беглов, Б. М. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка / Б. М. Беглов, Ш. С. Намазов. – Ташкент : ФАН, 2013. – 460 с.

6. Цезарь Норберт, В. Промышленное удаление хлоридов из фосфатной руды при мокром обогащении в экстремальных условиях пустыни Кызылкум / В. Цезарь Норберт // Горный вестник Узбекистана. – 2008. – № 4. – С. 54–58.

7. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их обогащение / З. К. Дехканов, Ш. С. Намазов, А. Р. Сейтназаров, Б. М. Беглов // Узбекский химический журнал. – 2016. – № 3. – С. 70–80.

8. Sultonov, B. E. Investigation of nitric acid beneficiation of low grade phosphorites from Central Kyzylkum / B. E. Sultonov, Sh. S. Namazov, B. S. Zakirov // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2015. – Vol. 50, № 1. – P. 26–34.

9. Seitnazarov, A. Beneficiation of high-calcareous phosphorites of Central Kyzylkum with organic acid solutions / A. Seitnazarov, Sh. Namazov, B. Beglov // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2014. – Vol. 49, № 4. – P. 383–390.

10. Характеристика фосфоритов Каракалпакстана и их физико-химические, механические свойства / Т. С. Бауатдинов, С. Бауатдинов, С. М. Таджиев [и др.] // Химическая промышленность. – 2016. – Т. 93, № 6. – С. 284–290.

11. Mineral Composition of Nodular Phosphorite of Karakalpakstan and its Processing into Simple Superphosphate / J. Xudoyberdiev, A. Reymov, R. Kurbaniyazov [et al.] // E3S Web of Conferences. – 2023. – № 449. – P. 06005. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202344906005

12. Активация природного фосфатного сырья / Б. М. Беглов, Ш. С. Намазов, А. М. Реймов, А. Р. Сейтназаров. – Ташкент : ФАН, 2021. – 252 с.

13. Вейдерма, М. А. Сравнительная физико-химическая и технологическая характеристика природных фосфатов / М. А. Вейдерма // Известия Академии наук Эстонской ССР. Сер. Химия, геология. – 1977. – Т. 26, № 1. – С. 28–32.

14. Фосфоритовая мука – бескислотная форма фосфорных удобрений / А. Р. Сейтназаров, У. М. Турдиалиев, Ш. С. Намазов [и др.] // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 3 (59). – С. 157–173.

15. Применение промышленной фосфоритной муки и местных сыромолотых фосфоритов : рекомендации / И. В. Войтович, Б. А. Сушеница, В. Н. Капранов, В. Н. Дышко. – Немчиновка (Моск. обл.) : Изд-во НИИСХ ЦРНЗ, 2004. – 23 с.

16. Mechanochemical activation of ordinary phosphorite powder of Central Kyzyl Kum mixed with urea nitrate and ammonium carbonate salts / A. R. Seitnazarov, S. A. Musaeva, Sh. S. Namazov, B. M. Beglov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2007. – Vol. 80, № 11. – P. 1973–1976. https://doi.org/10.1134/S1070427207110432

17. Ibrahim, S. S. Effect of intensive mechanical stresses on phosphate chemistry as a way to increase its solubility for fertilizer application / S. S. Ibrahim, A. A. El-Midany, T. R. Boulos // Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii. – 2010. – Vol. 44. – P. 79–92.

18. Янева, В. Структурные преобразование сирийского фосфорита при механохимической активации / В. Янева, В. Петкова, И. Домбалов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 351–358.

19. Механохимическая активация фосфоритовой муки Ходжакульского месторождения / Б. У. Пирназаров, Р. К. Курбаниязов, А. М. Реймов [и др.] // Химическая промышленность. – 2022. – Т. 99, № 1. – С. 9–15.

20. Минаковский, А. Ф. Бескислотный метод переработки фосфоритов (бассейн Каратау) в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 376–384. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384

21. Фосфоритная мука: способы ее получения и применение / Ф. Ф. Можейко, И. И. Гончарик, З. А. Готто [и др.] // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2014. – № 3. – С. 84–88.

22. Вакал, С. В. Разработка и освоение безотходной технологии получения кальцийсодержащего комплексного удобрения / С. В. Вакал, Э. А. Карпович, А. В. Силич // Екологічна безпека. – 2011. – № 1 (11). – С. 70–72.

23. Исследование процесса получения суперфосфата разложением фторапатита серной кислотой в присутствии интенсифицирующих добавок / М. М. Самедов, Д. М. Мустафазаде, Г. М. Мамедова, С. Г. Джавадова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2022. – № 4 (152). – С. 23–32. https://doi.org/10.26730/1999-4125-2022-4-23-32

24. Винник, М. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник, Л. Н. Ербанова, П. М. Зайцев. – М. : Химия, 1975. – 218 с.

References

1. Population of Uzbekistan. *Wikipedia*. Available at: https://ru.wikipedia.org/wiki/Population_of Uzbekistan#cite_note-1 (accessed 15 May 2024) (in Russian).

2. Falina N. V., Dyukarev D. O. World market of mineral fertilizers. *Economics*, 201, no. 1 (10). Available at: https://scienceproblems.ru/images/PDF/2016/1/mirovoj-rynok-mineralnyh-udobrenij.pdf (accessed 15 May 2024) (in Russian).

3. Georgievsky A. F., Bugina V. M. Current state and prospects for the development of the phosphate raw material base of Russia. *RUDN Journal of Engineering Researches*, 2020, vol. 21, no. 3, pp. 197–207 (in Russian). http://doi.org/10.22363/2312-8143-2020-21-3-197-207

4. Angelov L. I., Aleinov D. P., Levin B. V. Prospects for the supply of phosphate raw materials to the mineral fertilizer industry. *Chemical Industry Developments*, 2006, no. 7, pp. 11–17 (in Russian).

5. Beglov B. M., Namazov Sh. S. *Phosphorites of the Central Kyzylkum and their processing.* Tashkent : FAN Publ., 2013. 460 p. (in Russian).

6. Caesar Norbert V. Industrial removal of chlorides from phosphate ore during wet enrichment in extreme conditions of the Kyzylkum desert. *Gornyy vestnik Uzbekistana*, 2008, no. 4, pp. 54–58 (in Russian).

7. Dekhkanov Z. K., Namazov Sh. S., Seitnazarov A. R., Beglov B. M. Phosphorites of the Central Kyzylkum and their enrichment. *Uzbek Chemical Journal*, 2016, no. 3, pp. 70–80 (in Russian).

8. Sultonov B. E., Namazov Sh. S., Zakirov B. S. Investigation of nitric acid benefit of low grade phosphorites from Central Kyzylkum. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2015, vol. 50, no. 1, pp. 26–34.

9. Seitnazarov A., Namazov Sh., Beglov B.. Beneficiation of high-calcareous phosphorites of Central Kyzylkum with organic acid solutions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2014, vol. 49, iss. 4, pp. 383–390.

10. Bauatdinov T. S., Bauatdinov S., Tadzhiev S. M., Reimov A. M., Allaniyazov D. O. Characteristics of phosphorites of Karakalpakstan and their physicochemical, mechanical properties. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2016, vol. 93, no. 6, pp. 284–290 (in Russian).

11. Xudoyberdiev J., Reymov A., Kurbaniyazov R., Badalova O., Seytnazarov A. Mineral Composition of Nodular Phosphorite of Karakalpakstan and its Processing into Simple Superphosphate. *E3S Web of Conferences*, 2023, no. 449, art. 06005. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202344906005

12. Beglov B. M., Namazov Sh. S., Reimov A. M., Seitnazarov A. R. *Activation of natural phosphate raw materials*. Tashkent, FAN Publ., 2021. 252 p. (in Russian).

13. Veiderma M. A. Comparative physicochemical and technological characteristics of natural phosphates. *Izvestiya Akademii nauk Estonskoi SSR. Ser. Khimiya, geologiya* [Bulletin of the Academy of Sciences of the Estonian SSR. Series "Chemistry, Geology"], 1977, vol. 26, no. 1, pp. 2–32 (in Russian).

14. Seitnazarov A. R., Turdialiev U. M., Namazov Sh. S., Beglov B. M., Dekhkanov Z. K., Kurbaniyazov R. K. Phosphorite flour is an acid-free form of phosphate fertilizers. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 2017, no. 3 (59), pp. 157–173 (in Russian).

15. Voitovich I. V., Sushenitsa B. A., Kapranov V. N., Dyshko V. N. *The use of industrial phosphate rock and local raw-ground phosphate rocks: Recommendations*. Nemchinovka (Moscow region), Publishing house of the Research Institute of Agriculture TsRNZ, 2004. 23 p. (in Russian).

16. Seitnazarov A. R., Musaeva S. A., Namazov Sh. S., Beglov B. M. Mechanochemical activation of ordinary phosphorite powder of Central Kyzyl Kum mixed with urea nitrate and ammonium carbonate salts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 11, pp. 1973–1976. https://doi.org/10.1134/S1070427207110432

17. Ibrahim S. S., El-Midany A. A., Boulos T. R. Effect of intensive mechanical stresses on phosphate chemistry as a way to increase its solubility for fertilizer application. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 2010, vol. 44, pp. 79–92.

18. Yaneva V., Petkova V., Dombalov I. Structural transformation of Syrian phosphorite during mechanochemical activation. *Chemistry for Sustainable Development*, 2005, no. 13, pp. 351–358 (in Russian).

19. Pirnazarov B. U., Kurbaniyazov R. K., Reimov A. M., Seitnazarov A. R., Namazov Sh. S. Mechanochemical activation of phosphorite flour from the Khodzhakul deposit. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2022, vol. 99, no. 1, pp. 9–15 (in Russian).

20. Minakovsky A. F., Shatilo V. I. It was shaking. Acid-free method of processing phosphorites (Karatau basin) into complex fertilizers/ *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 376–384 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384

21. Mozheiko F. F., Goncharik I. I., Gotto Z. A., Potkina T. N., Shevchuk V. V. Phosphorite flour: methods of its production and use. *Proceedings of BSTU. Issue 3: Chemistry and technology of inorganic substances*, 2014, no. 3, pp. 84–88 (in Russian).

22. Vakal S. V., Karpovich E. A., Silich A. V. Development and mastery of waste-free technology for producing calciumcontaining complex fertilizer. *Ekologichna bezpeka* [Ecological benefits], 2011, no. 1 (11), pp. 70–72 (in Russian).

23. Samedov M. M., Mustafazade D. M., Mamedova G. M., Javadova S. G. Study of the process of obtaining superphosphate by decomposition of fluorapatite with sulfuric acid in the presence of intensifying additives. *Vestnik of the Kuzbass State Technical University*, 2022, no. 4 (152), pp. 23–32 (in Russian). https://doi.org/10.26730/1999-4125-2022-4-23-32

24. Vinnik M. M., Erbanova L. N., Zaitsev P. M. *Methods for analyzing phosphate raw materials, phosphorus and complex fertilizers, feed phosphates*. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (in Russian).

Информация об авторах

Алламуратова Айжамал Жумамуратовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры. Каракалпакский государственный университет (ул. Ш. Абдиров, 1, 230100, Нукус, Республика Узбекистан). E-mail: allamuratovaayjamal9@gmail.com

Эркаев Актам Улашевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Ташкентский химико-технологический институт (ул. Навои, 32, 100011, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: Aerkaev_1960@mail.ru

Реймов Ахмед Мамбеткаримович – академик, доктор технических наук, ректор. Каракалпакский государственный университет (ул. Ш. Абдиров, 1, 230100, Нукус, Республика Узбекистан). E-mail: r.axmed@exat.uz

Казахбаев Сапарбай Атабаевич – базовый докторант. Каракалпакский государственный университет (ул. Ш. Абдиров, 1, 230100, Нукус, Республика Узбекистан). E-mail: sapar_91.91@list.ru

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Information about the authors

Allamuratova Ayzhamal Zh. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department. Karakalpak State University (1, Sh. Abdirov Str., 230100, Nukus, Republic of Uzbekistan). E-mail: allamuratovaayjamal9@gmail.com

Erkaev Aktam U. – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Tashkent Chemical and Technological Institute (32, Navoi Str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: Aerkaev_1960@mail.ru

Reymov Akhmed M. – Academician, Dr. Sci. (Engineering), Rector. Karakalpak State University (1, Sh. Abdirov Str., 230100, Nukus, Republic of Uzbekistan). E-mail: r.axmed@exat.uz

Kazakhbaev Saparbay A. – Basic Doctoral Student. Karakalpak State University (1, Sh. Abdirov Str., 230100, Nukus, Republic of Uzbekistan). E-mail: sapar_91.91@list.ru

Dormeshkin Oleg B. – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 666.363.4-492:666.15
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-166-176

Поступила в редакцию 20.06.2025
Received 20.06.2025

С. П. Гречуха[1,2], Ю. Г. Павлюкевич[1], Л. Ф. Папко[1], Е. Е. Трусова[1], А. П. Кравчук[1]

[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
[2]ОАО «Гомельстекло», Гомель, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА КВАРЦЕВОГО ПЕСКА НА ПРОЦЕССЫ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

Аннотация. Проведено исследование влияния гранулометрического состава кварцевого песка месторождения «Лениндар» (Республика Беларусь) на процессы стекловарения при синтезе стекол системы Na_2–MgO–CaO–SiO_2. Получены данные по влиянию различных фракций кварцевых песков на последовательность процессов, протекающих при термической обработке шихты, и скорость растворения зерен кремнезема, определяющую продолжительность процесса стеклообразования. С использованием сканирующей электронной микроскопии установлено влияние температурно-временных режимов термической обработки на размеры зерен остаточного кремнезема и степень однородности расплава на стадии стеклообразования. По данным электронно-зондового микроанализа проведены расчеты скорости и времени растворения зерен кремнезема различного фракционного состава в стеклообразующем расплаве. При исследовании процессов стеклообразования и качества листового стекла выявлена возможность использования кварцевого песка расширенного фракционного состава, в том числе включающего зерна размером 0,8–1,25 мм, при варке стекол в высокопроизводительных стекловаренных печах, что позволит более рационально расходовать ограниченные запасы данного сырья.

Ключевые слова: кварцевый песок, листовое стекло, концентрация элементов, коэффициент диффузии, скорость растворения

Для цитирования. Влияние гранулометрического состава кварцевого песка на процессы стеклообразования в технологии листового стекла / С. П. Гречуха, Ю. Г. Павлюкевич, Л. Ф. Папко [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 2. – С. 166–176. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-166-176

S. P. Grechuha[1, 2], Y. G. Pavlyukevich[1], L. F. Papko[1], E. E. Trusova[1], A. P. Kravchuk[1]

[1]Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus
[2]JSK «Gomelglass», Gomel, Belarus

INFLUENCE OF THE GRANULOMETRIC COMPOSITION OF SILICA SAND ON THE GLASS FORMATION PROCESS IN FLAT GLASS TECHNOLOGY

Abstract. The effect of granulometric composition of silica sand from the Lenindar deposit (Republic of Belarus) on glass-formation processes during the Na_2O–MgO–CaO–SiO_2 glass system synthesis was studied. The data were obtained on influence of different fractions of silica sand on the sequence of processes occurring during the batch heat treatment and the dissolution rate of silica grains which determines the duration of glass formation. Scanning electron microscopy was used to study the influence of temperature and time modes of the heat treatment on the grain sizes of residual silica and the degree of melt homogeneity at the glass formation stage. Based on the data of electron probe microanalysis, the rate and time of dissolution of silica grains of different fractional composition in the glass-forming melt were calculated. The results of glass formation processes monitoring and the quality of flat glass revealed that the usage of the expanded silica sand fractional composition is possible. This composition can include the grains of 0.8–1.25 mm in size when the glass melting proceeds in high-performance furnaces. That will allow more rational use of limited resources of this raw material.

Keywords: silica sand, flat glass, element concentration, diffusion coefficient, dissolution rate

For citation. Grechuha S. P., Pavlyukevich Y. G., Papko L. F., Trusova E. E., Kravchuk A. P. Influence of the granulometric composition of silica sand on the glass formation process in flat glass technology. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 2, pp. 166–176 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-2-166-176

Введение. Силикатные стекла, основным стеклообразующим компонентом которых является кремнезем, составляют более 90 % объемов производства всех видов стекол, включая листовое строительное, автомобильное, тарное, медицинское, светотехническое и др. Кварцевые пески, основной источник кремнезема в производстве стекла, представляют собой рыхлую осадочную

породу, состоящую из зерен кварца размером 0,1–1,25 мм. Рациональное использование сырьевых ресурсов является важнейшей задачей промышленного стеклоделия. В первую очередь это относится к кварцевому песку, запасы которого истощаются. Одним из путей увеличения объемов производства обогащенного кварцевого песка является расширение его фракционного состава за счет использования более крупных фракций. Зерновой состав одних кварцевых песков отличается значительной неоднородностью, а для других характерен большой выход крупных и мелких фракций. Для использования таких песков в стекловарении необходима их дополнительная обработка. Размер зерен стекольных песков оказывает влияние на скорость процессов силикато- и стеклообразования, а также на количество кристаллических и газообразных включений в стекле [1–4].

Скорость стеклообразования, как и всякая скорость растворения, зависит от свойств растворяющегося вещества – зерен кварца, от свойств растворителя – расплава силикатов, а также от внешних условий – температуры, давления и скорости обмена растворителя вокруг растворяющегося вещества. Для различных диапазонов размеров зерен кварцевого песка существует кубическая или квадратическая зависимость времени провара от размера зерен [4–7].

В стекловаренных печах высокой производительности шихта и образуемый ею расплав находятся длительное время, что создает возможность пересмотра применения стандартного гранулометрического состава сырьевых материалов, в частности кварцевого песка.

Листовое стекло относится к системе $Na_2O–MgO–CaO–SiO_2$, при этом оксиды-модификаторы вводятся карбонатами натрия, магния и кальция. При термической обработке шихты на первых стадиях стекловарения происходят твердофазовые реакции с образованием $Na_2Mg(CO_3)_2$ (300–550 °C) и $Na_2Ca(CO_3)_2$ (550–850 °C). В интервале температур 700–850 °C кальцинированная сода может реагировать с кварцевым песком, образуя метасиликат или дисиликат натрия, что отвечает стадии силикатообразования. Жидкая фаза в шихте появляется в интервале температур 780–880 °C в результате плавления карбоната натрия, двойных карбонатов ($Na_2Mg(CO_3)_2$ и $Na_2Ca(CO_3)_2$) и эвтектик между данными соединениями и Na_2CO_3. Мелкие частицы кварца растворяются на первых стадиях стеклообразования (при температуре 800 °C), тогда как более крупные частицы кварца растворяются в основном в стекломассе путем диффузии. Процесс растворения может замедляться из-за скопления мелких частиц кремнезема (кластеризации) [8–12].

С помощью метода экспериментального определения выясняется оптимальный размер частиц кварца в шихте стекла по отношению к скорости плавления и однородности расплава. Выражая доли нерастворенного кварца в зависимости от температуры и начального размера частиц кварца, рассчитывается доля кварца, вступающего в реакции образования силикатов, скорость растворения кварца в расплаве стекла и температура, при которой кварц полностью растворяется [13].

Для установления продолжительности полного растворения зерен песка в расплаве используется методика расчета коэффициента диффузии SiO_2 по кинетическим кривым растворения зерен кремнезема в расплавах системы $Na_2O–SiO_2$ и предлагается эмпирическая формула. Основными факторами, влияющими на данный процесс, являются температура и силикатный модуль расплава, определяемый его составом [14–16].

Методология настоящей работы включает определение скорости процесса растворения зерен кремнезема в стеклообразующем расплаве на основе экспериментальных данных влияния фракционного состава кварцевого песка на процессы стеклообразования при синтезе листового стекла. Это позволит определить возможность использования крупных фракций кварцевого песка отечественного месторождения в технологии листового стекла с целью рационального использования данного сырьевого материала.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являются кварцевые пески месторождения «Лениндар» следующего фракционного состава: 0,1–0,315, 0,315–0,8, 0,8–1,25 мм. С использованием кварцевого песка различного фракционного состава проводилась подготовка шихты листового стекла следующего состава, мас.%: SiO_2 – 72,9; Na_2O – 13,6; MgO – 3,8; CaO – 8,6; Al_2O_3 – 0,8.

Согласно химическому анализу, проведенному с помощью лазерного анализатора LEA-S500, содержание SiO_2 составляет 99,39–99,75 мас.%, Fe_2O_3 – от 0,016 мас.% для песка фракции

0,8–1,25 мм до 0,023 мас.% в пробах песка фракции 0,1–0,315 мм. В соответствии с результатами анализа пробы кварцевого песка соответствуют марке ОВС-030-В.

Для исследования процессов стеклообразования проведена термическая обработка шихты, при составлении которой использовался песок различного фракционного состава, в газовой печи периодического действия с регулируемым температурным и газовым режимами при температурах 1 200–1 500 °С с шагом 100 °С при скорости подъема температуры в печи 250 °С/ч. При достижении заданной температуры тигли извлекались из печи последовательно без выдержки, а также после выдержки в течение 0,5 и 1 ч.

Электронная микроскопия продуктов термической обработки шихты проводилась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201.

Рамановская спектроскопия выполнялась с помощью сканирующего лазерного микроскопа ConfotecMR350 3D и лазера с длиной волны 532 нм при комнатной температуре.

Рентгенофазовый анализ проб песка и продуктов термической обработки шихты проводился с помощью дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. По данным рентгенофазового анализа примесные минералы в кварцевом песке представлены цирконом $ZrSiO_4$ и $Zr(SiO_4)$, рутилом TiO_2, псевдорутилом $Fe_2Ti_3O_9$, сидеритом $FeCO_3$.

Определение времени растворения зерен кварцевого песка в силикатном расплаве осуществлялось по результатам исследования образцов, прошедших термическую обработку в температурном интервале 1 200–1 400 °С. Для расчета использовали уравнение:

$$\frac{d\nu}{dx} = \beta(C_{\text{н}} - C_{\tau}), \tag{1}$$

где $\frac{d\nu}{dx}$ – скорость растворения вещества в единицу времени; $C_{\text{н}}$ – концентрация насыщения; C_{τ} – фактическая концентрация в данный момент; β – коэффициент пропорциональности, зависящий от диффузии вещества в расплаве:

$$\beta = \frac{D}{\delta}, \tag{2}$$

где D – коэффициент диффузии; δ – толщина диффузионного слоя.

Фактическую концентрацию оксида кремния устанавливали экспериментально электронно-зондовым микроанализом.

Для расчета коэффициента диффузии использовали метод вероятностной диаграммы, позволяющий по экспериментально полученному распределению концентраций элементов в диффузном слое на микроуровне вычислить коэффициент диффузии оксида кремния в приграничном слое для реальной системы с учетом всех влияющих на процесс факторов [17].

Особенностью метода является то, что для нахождения коэффициента диффузии не требуется знание всей кривой концентрации $C(x, \tau_k)$, полученной при диффузии между компонентами системы с исходными концентрациями C_1 и C_2, а достаточно несколько значений $C(x, \tau_k)$ для некоторых координат x (при известной продолжительности термической обработки τ) с последующим усреднением полученных результатов.

Для диффузионной задачи с краевыми (начальными и граничными) условиями:

$$\begin{aligned} C(x < 0, \tau = 0) &= C_1, \\ C(x > 0, \tau = 0) &= C_2, \\ C(x = \infty, \tau > 0) &= C_1, \\ C(x = +\infty, \tau > 0) &= C_2. \end{aligned} \tag{3}$$

Уравнение для определения коэффициента диффузии:

$$\frac{d(x,\tau)}{d\tau} = D\frac{\partial^2 C(x,\tau)}{\partial x^2} \tag{4}$$

имеет вид:

$$\theta = \frac{C(x,\tau) - C_1}{C_1 - C_2} = \frac{1}{2}\left\{1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}} e^{-a} da\right\} = \frac{1}{2}\{1 - erf(Z)\},$$

где *erf*(*Z*) – интеграл ошибок Гаусса (функция Гаусса), $Z = \frac{x}{\sqrt{D\tau}}$.

Для вычисления коэффициента диффузии по данным точечного химического анализа на микроуровне определялось отношение $\frac{C(x,\tau) - C_1}{C_1 - C_2}$ как функция *x* и τ, находилось значение *erf*(*Z*):

$$erf(Z) = 1 - 2\frac{C(x,\tau) - C_1}{C_1 - C_2}. \quad (5)$$

По найденному значению *erf*(*Z*) по протабулированным значениям функции Гаусса определялось значение аргумента *Z* и по известным значениям *x*, *Z* и τ вычислялся коэффициент диффузии *D*:

$$D = \frac{x^2}{4Z^2\tau}. \quad (6)$$

Результаты и их обсуждение. Позиционная термическая обработка шихты, при составлении которой использовался кварцевый песок фракций 0,1–0,315, 0,315–0,8 и 0,8–1,25 мм, при температуре 1 200 °С с выдержкой 0,5–1 ч выявляет разделение остеклованной массы на два слоя: стеклообразный (расплав) и слой кремнеземистой корки, включающий кристаллическую, стеклообразную и газовую фазы.

Согласно данным рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии использование кварцевого песка фракции 0,8–1,25 мм замедляет процессы плавления продуктов реакций силикатообразования. В фазовом составе данного образца до температуры термообработки 1 200 °С сохраняются силикаты кальция и магния, в то время как в остальных образцах кристаллическая фаза представлена только кремнеземом, при этом в интервале температур 1 300–1 350 °С происходит превращение кварца в кристобалит.

Наибольшая скорость процесса стеклообразования характерна для образца шихты с кварцевым песком фракции 0,1–0,315 мм: при выдержке при температуре 1 300 °С в течение 0,5 и 1 ч на поверхности расплава имеются единичные зерна кремнезема и их конгломераты, при 1 400 °С с выдержкой 1 ч достигается однородность расплава. Использование крупнодисперсного кварцевого песка фракции 0,8–1,25 мм требует большей температуры (до 1 500 °С) и продолжительности термической обработки для завершенности процесса стеклообразования: выдержка в течение 1 ч обеспечивает завершение стеклообразования, зерна кремнезема полностью растворяются.

Использование электронного микроскопа с системой химического анализа позволяет провести исследование процессов растворения кремнезема на стадии стеклообразования. Для изучения влияния гранулометрического состава кварцевого песка на скорость растворения зерен кремнезема использовались образцы, прошедшие позиционную термическую обработку при температурах 1 200, 1 300 и 1 400 °С с различным временем выдержки.

Результаты исследования структуры образцов, при подготовке которых использовалась фракция кварцевого песка 0,1–0,315 мм, показаны на рис. 1. В структуре образца, прошедшего термическую обработку при 1 200 °С, имеются конгломераты зерен кремнезема размером 150–170 мкм. Повышение температуры термообработки до 1 300 °С с выдержкой в течение 1 ч обусловливает уменьшение количества и размера зерен кремнезема, составляющего 50–70 мкм. Последовательно проведен анализ химического состава от центра кристаллического зерна с шагом 25 мкм по линиям, указанным на ЭМ-снимках. На рис. 2 представлены концентрационные кривые содержания оксида кремния в диффузионном слое при разных температурно-временных условиях термической обработки. Величина диффузионного слоя составляет 25–50 мкм и уменьшается с ростом температуры.

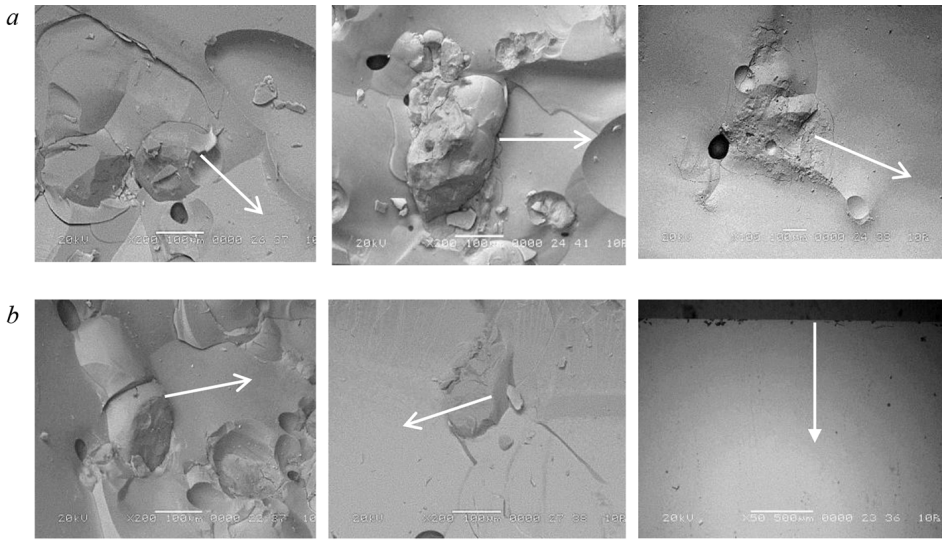


Рис. 1. ЭМ-исследование образцов, синтезированных с использованием кварцевого песка фракции 0,1–0,315 мм при температурах 1 200, 1 300 и 1 400 °С без выдержки (*a*) и с выдержкой 1 ч (*b*)

Fig. 1. Electron microscopy of samples synthesized using silica sand of fraction 0.1–0.315 mm at temperatures of 1 200, 1 300 and 1 400 °C without holding (*a*) and by holding for 1 h (*b*)

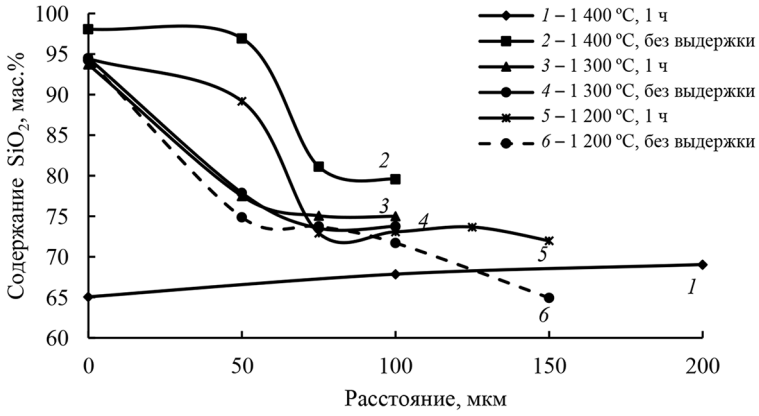


Рис. 2. Изменение содержания SiO_2 по линии анализа для кварцевого песка фракции 0,1–0,315 мм

Fig. 2. Change in SiO_2 content along the analysis line for silica sand of fraction 0.1–0.315 mm

Зерна кремнезема в образце, полученном при температуре 1 400 °С без выдержки, не имеют четко очерченных контуров (см. рис. 1), а кривая распределения SiO_2 по исследуемой линии имеет своеобразный вид.

Очевидно, данное крупное образование является конгломератом зерен кремнезема, включающим стеклофазу с высоким содержанием SiO_2 (порядка 80 мас.%).

Результаты исследования структуры образцов шихты, содержащей кварцевый песок фракции 0,315–0,8 мм, прошедших термическую обработку, представлены на рис. 3 и 4. Размер зерен кремнезема в структуре образцов составляет 200–450 мкм. У границы зерна состав стеклофазы характеризуется повышенным содержанием SiO_2, далее его содержание снижается до близкого к заданному значению. При использовании фракции кварцевого песка 0,315–0,8 мм термическая обработка до температуры 1 300 °С (без выдержки) приводит к уменьшению размера частиц остаточного кремнезема до 200–300 мкм. Выдержка при температуре 1 300 °С закономерно приводит к уменьшению размера зерен остаточного кремнезема – от 50–250 мкм при выдержке в течение 0,5 ч до 50–150 мкм при выдержке в течение 1 ч. В процессе выдержки образца при данной температуре при растворении кремнезема создается переходная зона с повышенной концентра-

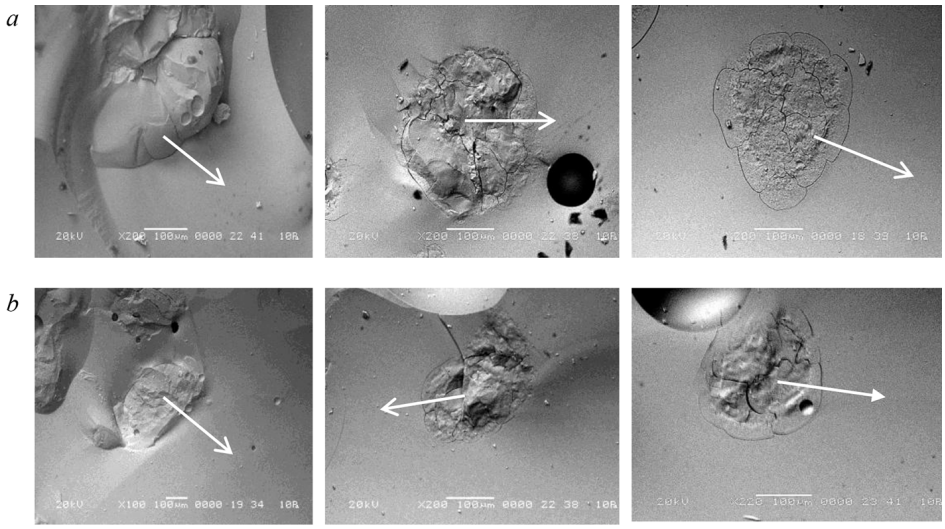


Рис. 3. ЭМ-исследование образцов, синтезированных с использованием кварцевого песка фракции 0,315–0,8 мм при температурах 1 200, 1 300 и 1 400 °С без выдержки (*a*) и с выдержкой 1 ч (*b*)

Fig. 3. Electron microscopy of samples synthesized using silica sand of fraction 0.315–0.8 mm at temperatures of 1 200, 1 300 and 1 400 °C without holding (*a*) and by holding for 1 h (*b*)

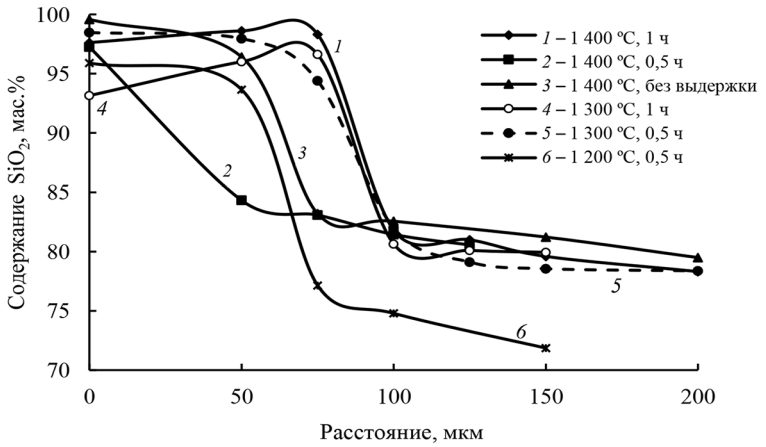


Рис. 4. Изменение содержания SiO_2 по линии анализа для кварцевого песка фракции 0,315–0,8 мм

Fig. 4. Change in SiO_2 content along the analysis line for silica sand of fraction 0.315–0.8 mm

цией SiO_2 у зерен кристаллической фазы. Изменение времени выдержки позволяет оценить влияние фактора времени на процесс растворения зерен кремнезема. При этом важным является не только время полного растворения кристаллической фазы, но и время достижения химической однородности стеклофазы.

Особенностью исследуемых образцов является наглядное выделение переходной зоны вокруг зерен кремнезема на ЭМ-снимках. На картах распределения кремния, полученных на образцах без выдержки при максимальной температуре, границы зерна размером порядка 200 мкм четко очерчены, переходная зона имеет размер 25–30 мкм (рис. 5). Аналогичные зоны имеются в образцах, термическая обработка которых при 1 400 °С проводилась с выдержкой 0,5 и 1 ч. Размер кристаллических образований составляет 100–160 мкм.

На рис. 6 представлены результаты исследования образцов, полученных при использовании фракции песка 0,8–1,25 мм.

Фазовый состав образца, полученного при использовании крупнозернистого кварцевого песка при температуре термообработки 1 200 ºС, включает силикаты кальция и магния. Выдержка образца при температуре 1 200 °С в течение 1 ч достаточна для плавления силикатов. В струк-

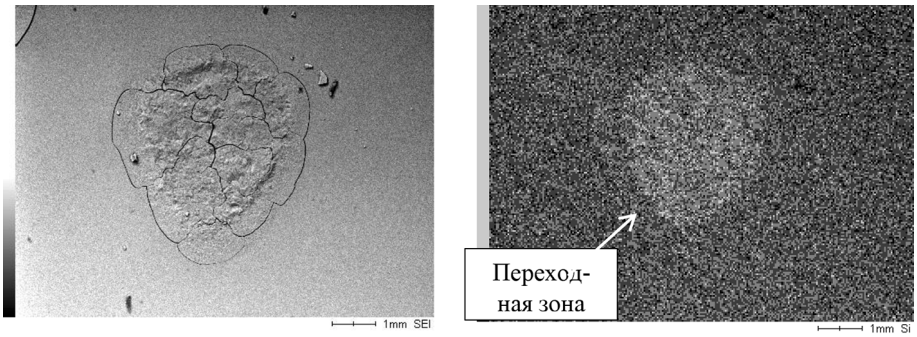


Рис. 5. Карта распределения кремния по сечению образца, обработанного при температуре 1 400 °С

Fig. 5. Mapping of Si for sample section, heat treatment at 1 400 °C

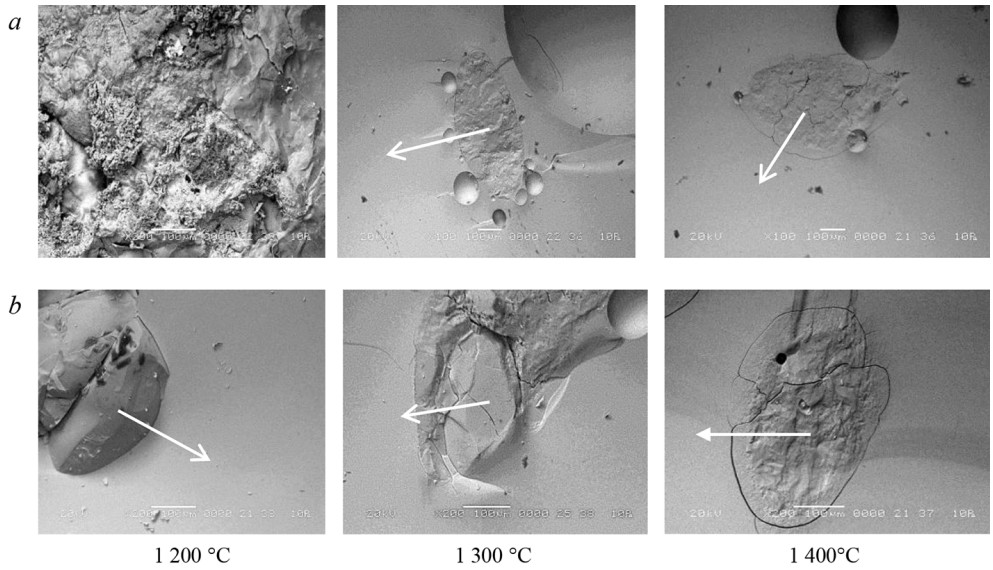


Рис. 6. ЭМ-исследование образцов, синтезированных с использованием кварцевого песка фракции 0,8–1,25 мм при температурах 1 200, 1 300 и 1 400 °С без выдержки (*a*) и с выдержкой 1 ч (*b*)

Fig. 6. Electron microscopy of samples synthesized using silica sand of fraction 0.8–1.25 mm at temperatures of 1 200, 1 300 and 1 400 °C without holding (*a*) and by holding for 1 h (*b*)

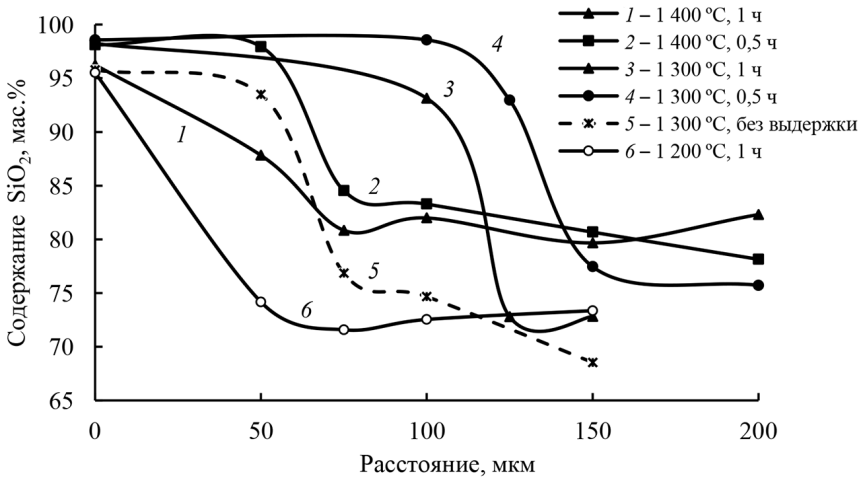


Рис. 7. Изменение содержания SiO_2 по линии анализа для кварцевого песка фракции 0,8–1,25 мм

Fig. 7. Change in SiO_2 content along the analysis line for silica sand of fraction 0.8–1.25 mm

туре образца, полученного при обработке шихты при температуре 1 200 °С с выдержкой 1 ч, имеются зерна кремнезема размером до 400 мкм. На расстоянии 70–150 мкм от границы зерна имеется зона активной диффузии оксида кремния (рис. 7). Карты распределения элементов свидетельствуют о химической неоднородности стеклофазы. Отмечается меньший объем газовой фазы, чем в случае использования мелкодисперсного кварцевого песка.

Термическая обработка образца шихты, содержащей крупнодисперсный кварцевый песок, при температуре обработки 1 400 °С с выдержкой в течение 1 ч обеспечивает более активные диффузионные процессы. Переходная зона стеклофазы вокруг зерен кремнезема составляет порядка 25 мкм, химический состав более однороден, хотя размер зерен остаточного кремнезема достаточно велик – 200–400 мкм. Термическая обработка при 1 400 °С с выдержкой 1 ч не обеспечивает завершенности процессов стеклообразования в шихте при использовании кварцевого песка фракции 0,8–1,25 мм.

Полученные методом электронной микроскопии данные являются экспериментальным основанием для расчета скорости процесса растворения зерен кремнезема в стеклообразующем расплаве.

При выполнении расчетов использовали следующие допущения: зерна кремнезема состоят из монодисперсных частиц размером 0,1, 0,315, 0,8 и 1,25 мм; частицы кремнезема имеют сферическую форму и состоят из чистого оксида кремния; началом координат на выбранном распределении является предельная концентрация оксида кремния в образце.

Толщина диффузионного слоя устанавливалась по концентрационным кривым распределения оксида кремния в пограничном слое и определялась как расстояние между зонами с предельной и минимальной концентрациями (см. рис. 2, 4, 7). Для температуры 1 200 °С толщина слоя составляет 60–75 мкм, для 1 300 °С – 40–50 мкм, для 1 400 °С – 20–25 мкм. Угол наклона концентрационной кривой, характеризующий интенсивность диффузионного процесса, с ростом температуры увеличивается и почти не зависит от размера зерен кремнезема.

Для вычисления коэффициента диффузии непрерывное распределение концентрации диффундирующего элемента заменяли вероятностной (сеточной) функцией. Из экспериментальных данных определяли отношение $\frac{C(x,\tau)-C_1}{C_1-C_2}$ как зависимость от x и τ и находили значение функции Гаусса по формуле (5). По найденному значению $erf(Z)$ по протабулированным значениям функции Гаусса определялось значение аргумента Z.

В таблице и на рис. 8 представлены результаты расчетов.

Характеристика процесса растворения кремнезема в силикатном расплаве

Characteristics of silica dissolution process in silicate melt

Температура, °С	Коэффициент диффузии $\overline{D}$, м^2/с	Скорость растворения, м/с	Зерна кремнезема, мм			
			0,1	0,315	0,8	1,25
			Время растворения, ч			
1 400	$2{,}29 \cdot 10^{-10}$	$2{,}35 \cdot 10^{-4}$	0,43	1,34	3,41	5,32
1 300	$8{,}90 \cdot 10^{-11}$	$1{,}69 \cdot 10^{-4}$	0,59	1,86	4,73	7,39
1 200	$2{,}50 \cdot 10^{-11}$	$7{,}05 \cdot 10^{-5}$	2,21	6,96	17,68	27,62

Как видно из представленной зависимости, для исследованной системы и условий синтеза время растворения частиц размером 0,1 мм существенно ниже, чем частиц размером 0,315, 0,8 и 1,25 мм. В первом случае процесс растворения идет с большей скоростью во всем рассматриваемом интервале температур. Разный наклон изменения времени растворения от размера зерна свидетельствует о разной скорости поступления оксида кремния от каждой фракции в расплав. При этом чем выше температура расплава, тем больше скорость растворения (см. рис. 8).

Из полученных данных видно, скорость процесса подчиняется экспоненциальному закону, что соответствует физике процесса, и с ростом температуры увеличивается. Большое влияние

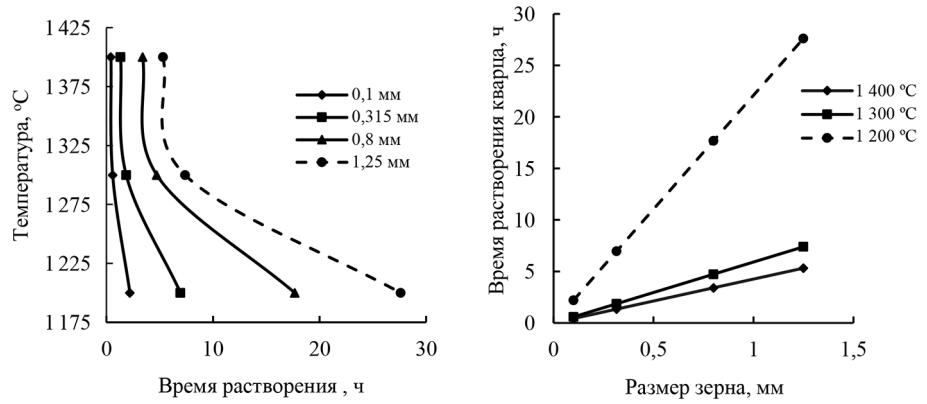


Рис. 8. Время растворения зерен кремнезема в силикатном расплаве в зависимости от температуры варки и размера зерна

Fig. 8. Dissolution time of silica grains in silicate melt depending on the melting temperature and grain size

на время растворения кремнезема, скорость процесса оказывает толщина диффузионного слоя. В условиях естественной конвекции (без перемешивания), когда расплав движется относительно растворяющихся частиц за счет разности плотностей образующегося расплава и стекломассы (растворителя), скорость процесса растворения может лимитироваться только диффузией оксида кремния из приповерхностного слоя частиц кремнезема в объем расплава, тем самым оказывая непосредственное и самое сильное влияние на процесс растворения.

Заключение. При использовании электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа получены сведения о влиянии температурно-временных режимов термической обработки на размеры зерен остаточного кремнезема и степень однородности стеклорасплава на стадии стеклообразования. Установлено, что величина диффузионного слоя определяется температурой термообработки: для температуры 1 200 °С толщина слоя составляет 60–75 мкм, для 1 300 °С – 40–50 мкм, для 1 400 °С – 25–30 мкм.

Результаты исследования методом электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа являются экспериментальным основанием для расчета скорости процесса растворения тугоплавких кристаллических фаз. Расчетные данные показывают, что при температурах до 1 200 °С время растворения достаточно большое: для зерна кремнезема размером 0,315 мм – до 6,96 ч; 0,8 мм – до 17,68 ч; 1,25 мм – до 27,62 ч. Время растворения кремнезема при температуре 1 400 °С составляет для частиц размером 0,1–0,315 мм до 1,34 ч; 0,315–0,8 мм – до 3,41 ч; 0,8–1,25 мм – до 5,32 ч.

Таким образом, с увеличением температуры обработки от 1 200 до 1 400 °С время растворения частиц кремнезема независимо от их размера снижается в 5,2 раза. В этой связи за счет повышения максимальной температуры варки от 1 550 до 1 600 °С в высокопроизводительных стекловаренных печах представляется возможным использовать кварцевый песок с расширенным фракционным составом, в том числе включающим зерна размером 0,8–1,25 мм.

Список использованных источников

1. Технология стекла. Справочные материалы / под ред. П. Д. Саркисова, В. Е. Маневича, В. Ф. Солинова, К. Ю. Субботина. – М. : РХТУ, 2012. – 647 с.

2. Маневич, В. Е. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение / В. Е. Маневич, К. Ю. Субботин, В. В. Ефремов. – М. : РИФ «Стройматериалы», 2008. – 224 с.

3. Панкова, Н. А. Стекольная шихта и практика ее приготовления / Н. А. Панкова, Н. Ю. Михайленко. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997. – 80 с.

4. Власова, С. Г. Основы химической технологии стекла / С. Г. Власова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 108 с.

5. Uusitalo, Ol. Float Glass Innovation in the Flat Glass Industry / Ol. Uusitalo. – New York : Springer Cham Heidelberg, 2014. – 109 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-06829-9

6. Kamihori, T. Primary Fabrication of Flat Glass / T. Kamihori // Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture / ed. P. Richet, R. Conradt, A. Takada, J. Dyon. – New Jersey : John Wiley & Sons Inc., 2021. – P. 67–80. https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch1.4

7. Терещенко, И. М. Технология листового стекла / И. М. Терещенко. – Мн. : БГТУ, 2009. – 360 с.

8. Verheijen, O. S. Mathieu Hubert. Batch Chemistry and Reactions / O. S. Verheijen, M. Hubert // Handbook of Glass / eds: J. D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez. – Springer : Cham, Switzerland, 2019. – P. 1231–1256. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_35

9. Le Bourhis, E. Glass. Mechanics and Technology / E. Le Bourhis. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2014. – 383 p. https://doi.org/10.1002/9783527617029

10. Гулоян, Ю. А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю. А. Гулоян. – Владимир : Транзит-ИКС, 2015. – 712 с.

11. Hujová, M. Influence of fining agents on glass melting / M. Hujová, M. Vernerová // Ceramics – Silikáty. – 2017. – Vol. 61, № 2. – P. 119–126. https://doi.org/10.13168/cs.2017.0017

12. Cluster formation of silica particles in glass batches during melting / M. J. Schweiger, P. Hrma, C. J. Humrickhouse [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – Vol. 356, № 25–27. – P. 1359–1367. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.009

13. Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles / P. Hrma, J. Marcial, K. J. Swearingen [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol. 357, № 3. – P. 820–828. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.096

14. Ten, B. Ya. Diffusion Mass Exchange in Dissolving Silica in Na_2O–SiO_2 Melts / B. Ya. Ten // Glass and Ceramics. – 2004. – Vol. 61, № 3–4. – P. 70–72. https://doi.org/10.1023/b:glac.0000034049.94187.bb

15. Ten, B. Ya. Calculation of SiO_2 Diffusion Coefficients Based on Kinetic Curves of Silica Grain Dissolution / B. Ya. Ten // Glass and Ceramics. – 2004. – Vol. 61, № 3–4. – P. 111–113. https://doi.org/10.1023/b:glac.0000034061.78803.a4

16. Ten, B. Ya. Generalized Universal Calculation of SiO_2 Diffusion Coefficients in Melts of the Na_2O–SiO_2 System / B. Ya. Ten // Glass and ceramics. – 2004. – Vol. 61, № 9–10. – P. 288–290. https://doi.org/10.1023/b:glac.0000048692.35038.cc

17. Лобанов, М. Л. Методы определения коэффициентов диффузии / М. Л. Лобанов, М. А. Зорина – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 100 с.

References

1. Sarkisov P. D., Manevich V. E., Solinov V. F., Subbotin K. Yu. (eds). *Glass Technology.* Moscow, Mendeleev University of chemical technology Publ., 2012. 647 p. (in Russian).

2. Manevich V. E., Subbotin K. Yu., Efremov V. V. *Raw materials, batch and glassmaking.* Moscow, Stroymaterialy Publ., 2008. 224 p. (in Russian).

3. Pankova N. A., Mikhaylenko N. Yu. *Glass batch and practice of its preparation*. Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology Publ., 1997. 80 p. (in Russian).

4. Vlasova S. G. *Fundamentals of chemical glass technology*. Ekaterinburg, Ural University Publ., 2013. 108 p. (in Russian).

5. Uusitalo Ol. *Float Glass Innovation in the Flat Glass Industry*. New York, Springer Cham Heidelberg, 2014. 109 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-06829-9

6. Kamihori T. Primary Fabrication of Flat Glass. Richet P., Conradt R., Takada A., Dyon J. (eds.). *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*. New Jersey : John Wiley & Sons Inc., 2021, pp. 67–80. https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch1.4

7. Tereshchenko I. M. *Technology of flat glass*. Minsk, BSTU Publ., 2009. 360 p. (in Russian).

8. Verheijen O. S., Hubert M. Batch Chemistry and Reactions. Musgraves J. D., Hu J., Calvez L. (eds). *Handbook of Glass*. Springer, Cham, Switzerland, 2019, pp. 1231–1256. https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_35

9. Le Bourhis E. *Glass. Mechanics and Technology.* Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2014. 383 p. https://doi.org/10.1002/9783527617029

10. Guloyan Yu. A. *Technology of glass and glass products*. Vladimir, Tranzit-IKS Publ., 2015. 712 p. (in Russian).

11. Hujová M., Vernerová M. Influence of fining agents on glass melting. *Ceramics – Silikáty*, 2017, vol. 61, no. 2, pp. 119–126. https://doi.org/10.13168/cs.2017.0017

12. Schweiger M. J., Hrma P., Humrickhouse C. J., Marcial J., Riley B. J., TeGrotenhuis N. E. Cluster formation of silica particles in glass batches during melting. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, vol. 356, no. 25–27, pp. 1359–1367. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.009

13. Hrma P., Marcial J., Swearingen K. J., Henager S. H., Schweiger M. J., TeGrotenhuis N. E. Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357, no. 3, pp. 820–828. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.096

14. Ten B. Ya. Diffusion Mass Exchange in Dissolving Silica in Na_2O–SiO_2 Melts. *Glass and Ceramics*, 2004, vol. 61, no. 3–4, pp. 70–72. https://doi.org/10.1023/b:glac.0000034049.94187.bb

15. Ten B. Ya. Calculation of SiO_2 Diffusion Coefficients Based on Kinetic Curves of Silica Grain Dissolution. *Glass and Ceramics*, 2004, Vol. 61, no. 3–4, pp. 111–113. https://doi.org/10.1023/b:glac.0000034061.78803.a4

16. Ten B. Ya. Generalized Universal Calculation of SiO_2 Diffusion Coefficients in Melts of the Na_2O–SiO_2 System. *Glass and Ceramics*, 2004, vol. 61, no. 9–10, pp. 288–290. https://doi.org/10.1023/b:glac.0000048692.35038.cc

17. Lobanov M. L., Zorina M. A. *Methods for determining diffusion coefficients*. Ekaterinburg, Ural University Publ., 2017. 100 p. (in Russian).

Информация об авторах

Гречуха Сергей Петрович – главный технолог. ОАО «Гомельстекло» (ул. Михаила Ломоносова, 25, 246030, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: spgrechuha@yandex.ru

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru, pauliukevich@belstu.by

Папко Людмила Федоровна – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: papko@belstu.by

Трусова Екатерина Евгеньевна – кандидат технических наук, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: trusova@belstu.by

Кравчук Александр Петрович – кандидат технических наук, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kravchuk@belstu.by

Information about the authors

Grechuha Sergey P. – Chief Technologist. JSC “Gomelglass” (25, Mikhail Lomonosov Str., 246030, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: spgrechuha@yandex.ru

Pavlyukevich Yuri G. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru, pauliukevich@-belstu.by

Papko Ludmila F. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: papko@belstu.by

Trusova Ekaterina E. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor of Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusova@belstu.by

Kravchuk Aleksandr P. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor of Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchuk@belstu.by