

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2026. Т. 62, № 3

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2026. Т. 62, № 3

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. Калининченко – 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

Редакционный совет

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, № 3.

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Н. И. Минич*

Компьютерная верстка *Н. И. Кашуба*

Подписано в печать 03.08.2026. Выход в свет 27.08.2026. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 38 экз. Заказ 150.

Цена: индивидуальная подписка – 16,33 р., ведомственная подписка – 36,06 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

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2026, vol. 62, no. 3

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. Bilydukevich** (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

Editorial Council

Ahmad Hosseini-Bandegharai – 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. 3.

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *N. I. Minich*
Computer imposition *N. I. Kashuba*

It is sent to the press 03.08.2026. Appearance 27.08.2026. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 38 copies. Order 150.
Price: individual subscription – 16,33 byn., departmental subscription – 36,06 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. Skorina 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

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Ещенко Л. С., Сумич А. И., Алексеева А. В. Формирование структуры псевдобемита в системе $\text{Al}_x(\text{An})_3\text{--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}$ 183

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

- Буча С. В., Воробьёва Е. В., Шевчук В. В., Чердниченко Д. В., Лукша О. В., Осипова Е. О. Поверхностные свойства алифатических, алициклических и ароматических аминов в водных и солевых растворах 193

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

- Новаковский А. Д., Егоров В. В. Диффузионная модель межфазового потенциала ионоселективных электродов 200

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Дикусар Е. А., Маргун Е. Н., Поткин В. И. Противовирусная активность содержащих адамантан азотистых гетероциклов и результаты квантово-химических расчетов 215

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Гусейнов Э. Р., Зейналов Э. Б., Шарифова С. К., Абдуллаева Ф. А., Бехбудова С. К. Синтез и биологическая активность комплексных соединений марганца (II) с аминокислотами 222

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

- Захарчук Д. Д., Болтовский В. С., Шишаков Е. П. Влияние параметров кислотно-щелочной обработки на компонентный состав короткого волокна льна-долгунца 229
- Казаков Я. В., Чухчин Д. Г., Ямова М. М., Флейшер В. Л. Применение ИК-НПВО-спектроскопии для оценки компонентного состава бумаги 240

АГЛЯДЫ

- Дембицкий В. М., Терентьев А. О., Баранин С. В., Жабинский В. Н. Брассиностероиды в качестве бор-связывающих стероидов растений 252

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

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

- Yeshchanko L. S., Sumich A. I., Alekseeva A. V.** Formation of the pseudoboehmite structure in the system $Al_x(An)_3-NH_4OH-H_2O$ 183

COLLOIDAL CHEMISTRY

- Bucha S. V., Vorobieva E. V., Shevchuk V. V., Cherednichenko D. V., Luksha O. V., Osipova E. O.** Surface properties of aliphatic, alicyclic, and aromatic amines in aqueous and saline solutions..... 193

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Novakovskii A. D., Egorov V. V.** Diffusion model of the phase-boundary potential of ion-selective electrodes 200

ORGANIC CHEMISTRY

- Dikusar E. A., Margun E. N., Potkin V. I.** Antiviral activity of adamantane-containing nitrogen heterocycles and results of quantum chemical calculations 215

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Huseynov E. R., Zeynalov E. B., Sharifova S. K., Abdullayeva F. A., Behbudova S. K.** Synthesis and biological activity of complex compounds of manganese (II) with amino acids 222

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

- Zakharchuk D. D., Boltovsky V. S., Shishakov E. P.** The effect of acid-base treatment parameters on the component composition of short flax fiber 229
- Kazakov Ya. V., Chukhchin D. G., Yamova M. M., Fleisher V. L.** Application of IR-ATR spectroscopy to assess the component composition of paper 240

REVIEWS

- Dembitsky V. M., Terent'ev A. O., Baranin S. V., Zhabinskii V. N.** Brassinosteroids as boron-binding plant steroids 252

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRYУДК 546.26:544.723.2:661.183.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-183-192>Поступила в редакцию 25.07.2025
Received 25.07.2025**Л. С. Ещенко¹, А. И. Сумич², А. В. Алексеева¹**¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь²Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПСЕВДОБЕМИТА
В СИСТЕМЕ $Al_x(An)_3-NH_4OH-H_2O$**

Аннотация. Гидратированный оксид алюминия широко используется в различных сферах деятельности – от производства катализаторов до медицины. Известны различные модификации гидратированного оксида алюминия – гиббсит, байерит, нордстрандит, псевдобемит, бемит. Определенный интерес представляет способ получения $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ со структурой псевдобемита, который относится к высокодисперсному гидроксиду алюминия с развитой удельной поверхностью. Исследовано влияние концентрации, природы соли алюминия, температуры и продолжительности старения на фазовый состав, свойства образующихся осадков гидратированного оксида алюминия и его структурно-адсорбционные характеристики. Показано, что коэффициенты фильтрации осадков, полученных в сульфатных, нитратных, хлоридных растворах при нейтрализации аммиаком, находятся на уровне $6,7 \cdot 10^{-5}$ – $7,8 \cdot 10^{-7}$ м/с. Установлено, что из хлорид- и нитратсодержащих растворов с концентрацией аниона 1,8 моль/л формируется слабо окристаллизованный псевдобемит, в то время как из сульфатсодержащего раствора той же концентрации – рентгеноаморфный материал. При разбавлении сульфатсодержащей системы до концентрации 0,9 моль/л SO_4^{2-} происходит образование окристаллизованного псевдобемита, а до концентрации 0,3 моль/л SO_4^{2-} – гиббсита. Понижение температуры старения осадков до 40 °С приводит к формированию слабо окристаллизованного псевдобемита. Слабо окристаллизованный псевдобемит – порошкообразный продукт с частицами неправильной формы размером 20,0–50,0 мкм. Установлено, что удельная поверхность псевдобемита, полученного из сульфата алюминия, сравнительно выше, чем для образцов, полученных из растворов хлорида и нитрата алюминия, и составляет 407,41 м²/г. Это обусловлено наличием в нем пор диаметром, равным 3,826–4,544 нм, что в $\approx 1,5$ раза меньше, чем для образцов, синтезированных из хлорида и нитрата алюминия.

Ключевые слова: гидратированный оксид алюминия, псевдобемит, химическое осаждение, старение, пористая структура

Для цитирования. Формирование структуры псевдобемита в системе $Al_x(An)_3-NH_4OH-H_2O$ / Л. С. Ещенко, А. И. Сумич, А. В. Алексеева // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 183–192. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-183-192>

L. S. YESHCHANKO¹, A. I. SUMICH², A. V. Alekseeva¹¹ Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus² Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences, Minsk, Belarus**FORMATION OF THE PSEUDOBUEHMITE STRUCTURE
IN THE SYSTEM $Al_x(An)_3-NH_4OH-H_2O$**

Abstract. Hydrated aluminum oxide is widely used in various fields – from catalyst production to medicine. Several modifications of hydrated aluminum oxide are known, including gibbsite, bayerite, nordstrandite, pseudobuehmite, and boehmite. Of particular interest is the synthesis of $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ with a pseudobuehmite structure, which represents a highly dispersed aluminum hydroxide with a developed specific surface area. This study investigates the influence of aluminum salt concentration and type, aging temperature, and duration on the phase composition, properties of the resulting hydrated aluminum oxide precipitates, and their structural and adsorption characteristics. It is shown that the precipitates obtained from sulfate, nitrate, and chloride solutions by ammonia neutralization exhibit poor filterability, with filtration coefficients in the range of $6.7 \cdot 10^{-5}$ to $7.8 \cdot 10^{-7}$ m/s. It was found that slightly crystallized pseudobuehmite forms from chloride- and nitrate-containing solutions with anion concentrations of 1.8 mol/L, whereas X-ray amorphous products form from sulfate-con-

taining solutions of the same concentration. Dilution of the sulfate system to 0.9 mol/L SO_4^{2-} leads to the formation of crystalline pseudoboehmite, and further dilution to 0.3 mol/L SO_4^{2-} results in gibbsite formation. Lowering the aging temperature of the precipitates to 40 °C leads to the formation of poorly crystallized pseudoboehmite. This product is a powder composed of non-isometric particles sized 20.0–50.0 μm . The specific surface area of pseudoboehmite synthesized from aluminum sulfate was found to be higher than that of samples obtained from aluminum nitrate and chloride solutions, reaching 407.41 m^2/g . This is attributed to the presence of pores with diameters of 3.826–4.544 nm – approximately 1.5 times smaller than those in the nitrate- and chloride-derived samples.

Keywords: hydrated alumina, pseudoboehmite, chemical precipitation, aging, porous structure

For citation. Yeshchanko L. S., Sumich A. I., Alekseeva A. V. Formation of the pseudoboehmite structure in the system $\text{Al}_x(\text{An})_3\text{--NH}_4\text{OH--H}_2\text{O}$. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 183–192 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-183-192>

Введение. Применение оксидов алюминия во многих сферах деятельности обусловлено их уникальными химическими свойствами: они обладают каталитическими признаками, используются в качестве носителей для каталитически активных веществ (Co, Pd, Pt), в качестве абразива, который наносят на поверхность наждачной бумаги, так как обладают повышенной твердостью. Инновационным является использование их при производстве материала для эндопротезов тазобедренных суставов.

Показано [1], что свойства оксидов алюминия определяются свойствами гидроксидов-предшественников, закономерно трансформированными посредством фазовых переходов в алюмо-кислородной системе:



Гидратированный оксид алюминия существует в формах тригидрата $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (моноклинного триклинного гиббсита, байерита, нордстрандита) и моногидрата переменного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (псевдобемита и бемита). Псевдобемит представляет собой высоко дисперсный гидроксид алюминия с развитой удельной поверхностью, который отличается от кристаллического бемита AlOOH наличием в структуре сверхстехиометрической воды в форме свободных молекул H_2O , связанных в межслоевом пространстве кристаллической решетки прочными водородными связями [2]. Было показано, что из-за образования связей между молекулами воды и ионами слоя изменяется локальная структура псевдобемита.

Существует ряд способов получения псевдобемита [3–5], основанных на подкислении алюмината натрия, нейтрализации солей алюминия, быстром термическом разложении гиббсита и золь-гель процессах. Применяют также нитратную и алюминатную технологию получения моногидрата оксида алюминия [6–7]. Как утверждает В. А. Дзисько [6], при нейтрализации гидроксидом натрия образуется тригидроксид алюминия – байерит, а раствором аммиака – псевдобемит. В алюминатной технологии раствор алюмината натрия смешивают с кислотой, в частности азотной, при этом pH реакционной смеси определяет фазовый состав конечного продукта. В случае осаждения при pH больше 10 происходит формирование байерита, а при pH 4–6 – псевдобемита.

Известно, что образование осадков при химическом осаждении из растворов соли алюминия протекает через образование мономеров, взаимодействие которых приводит к формированию димеров. Отмечено, что оба катиона алюминия в составе димеров являются координационно ненасыщенными, что выступает движущей силой для дальнейшего объединения димеров в более сложные структуры в виде полигидроксикомплексов, превращающихся в первичные частицы, а затем в агрегаты первичных частиц. Такие процессы протекают при зарождении твердой фазы как в кислой, так и в щелочной среде. В зависимости от условий осаждения гидратированного оксида алюминия образующиеся мономеры отличаются взаимным расположением катионов алюминия и OH-групп, что приводит к образованию различных по строению полимеров, которые разориентированы в реакционном пространстве, и в связи с этим к формированию рентгеноаморфного осадка.

Именно этапы растворения и осаждения определяют степень окристаллизованности гидроксида и, следовательно, фазовый состав, что влияет в дальнейшем на пористую структуру, величину удельной площади поверхности и термическую устойчивость [8].

Ряд авторов [3, 9–12] предлагают термические способы получения псевдобемита, например нагреванием гиббсита в неравновесных условиях, при котором происходит неполное разрушение кристаллической решетки. Известен способ [3] получения псевдобемита в результате термического разложения раствора нитрата алюминия при 300–700 °С методом распылительной сушки, регенерации образующихся оксидов азота в концентрированную азотную кислоту с ее возвратом на начальную стадию процесса. Синтез гидроксида алюминия с псевдобемитной структурой включает получение промежуточного алюмооксидного продукта путем прокалки гексагидрата хлорида алюминия и его гидратацию не менее 12 ч [10]. В работе О. Б. Павловой-Веревкиной и Ю. Е. Рогинской [13] показано влияние условий гидротермальной обработки осадков псевдобемита на структурно-адсорбционные свойства, в частности величину удельной поверхности. Несмотря на достаточно большое число работ по синтезу псевдобемита, сведения относительно его получения и структурно-адсорбционных свойств часто противоречивы и ограничены.

Целью данной работы явилось установление влияния природы реагентов, условий синтеза на фазовый состав и свойства гидратированного оксида алюминия со структурой псевдобемита.

Экспериментальная часть. Для получения гидратированного оксида алюминия использовали метод химического осаждения. Исходными реагентами явились: хлорид алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марки «ч.») (ГОСТ 3759-75), нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (марки «ч.») (ГОСТ 3757-75), сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (марки «ч.») (ГОСТ 3758-75), аммиак водный (марки «ч. д. а.») (ГОСТ 3760-79). Получение гидратированного оксида алюминия проводили согласно схеме, представленной на рис. 1.

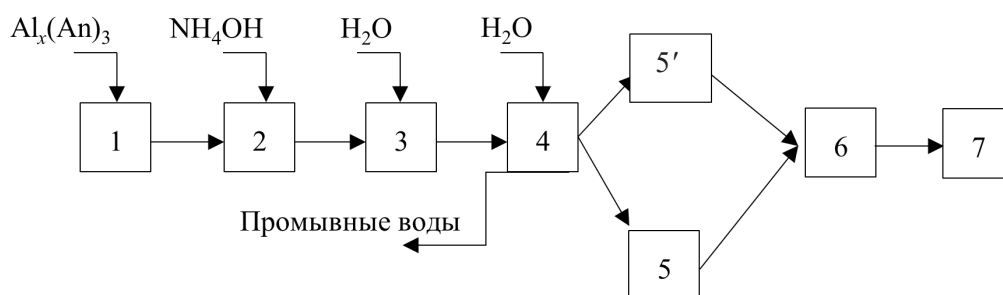


Рис. 1. Схема получения гидратированного оксида алюминия: x – величина заряда аниона An^{x-} ; 1 – приготовление раствора соли алюминия; 2 – химическое осаждение; 3 – старение; 4 – фильтрация и отмывка; 5 – микроволновая сушка; 5' – сушка в сушильном шкафу; 6 – измельчение и классификация; 7 – термообработка

Fig. 1. Scheme for synthesis of hydrated aluminum oxide: x – anion charge An^{x-} ; 1 – preparation of aluminum salt solution; 2 – chemical precipitation; 3 – aging; 4 – filtration and washing; 5 – microwave drying; 5' – drying in the oven; 6 – milling and classification; 7 – heat treatment

Концентрация раствора соли алюминия составила 0,3; 0,6; 1 моль/л, содержание аммиака в растворе – 25,5 мас.%. Химическое осаждение проводили при 80–85 °С при постоянном перемешивании с использованием лабораторной вертикальной роторной мешалки и непрерывном измерении pH среды. Добавление осадителя прекращали при pH среды 9,0–9,5. Продукты осаждения подвергали старению при температурах 40 и 100 °С и продолжительности 15–22 ч. Продукты осаждения, полученные при нейтрализации раствора сульфата алюминия аммиаком, разбавляли водой до концентрации SO_4^{2-} в жидкой фазе 0,3–0,9 моль/л. Твердую фазу отделяли фильтрацией на вакуум-фильтре, определяя при этом коэффициент фильтрации, затем осуществляли отмывку горячей дистиллированной водой (80–90 °С) до отрицательной реакции на хлорид-, нитрат- или сульфат-ионы. Полученный продукт сушили в сушильном шкафу при температуре 70–75 °С до постоянной массы и подвергали микроволновой обработке в микроволновой печи при мощности 70 В, после чего его измельчали, подвергали классификации и термообработывали. Химический состав продуктов определяли по стандартным методикам, фазовый состав – методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра 08 ADVANCE фирмы BRUKER AXS (Германия), размер частиц определяли на лазерном микроанализаторе FRITSCH ANALYSETTE 22 (Германия).

Результаты и их обсуждение. Согласно экспериментальным данным на стадии химического осаждения при pH 1–4 система остается гомогенной, дальнейшее повышение pH приводит к образованию микрогетерогенной коллоидно-химической системы. Следует отметить, что при осаждении из нитрата алюминия формируется гелеобразный осадок, а из сульфата алюминия и хлорида алюминия – золеобразный. Образовавшаяся твердая фаза, как известно, представляет собой метастабильное аморфное вещество, которое в ходе старения уплотняется, а его объем уменьшается и появляется граница раздела фаз. Условия старения продуктов осаждения, брутто-состав, фазовый состав высушенных образцов, их насыпная и истинная плотности представлены в табл. 1.

Из анализа данных следует, что осадки, полученные в сульфатных, нитратных, хлоридных растворах при нейтрализации аммиаком, являются труднофильтруемыми, поскольку коэффициенты фильтрации находятся на уровне $6,7 \cdot 10^{-5}$ – $7,8 \cdot 10^{-7}$ м/с. Как видно из табл. 1, на формирование кристаллического псевдобемита оказывает влияние природа соли алюминия. Так, при концентрации 1,8 моль/л нитрат-, хлорид-анионов в жидкой фазе формируется слабо окристаллизованный псевдобемит, в то время как в сульфатной системе при такой же концентрации SO_4^{2-} – рентгеноаморфный.

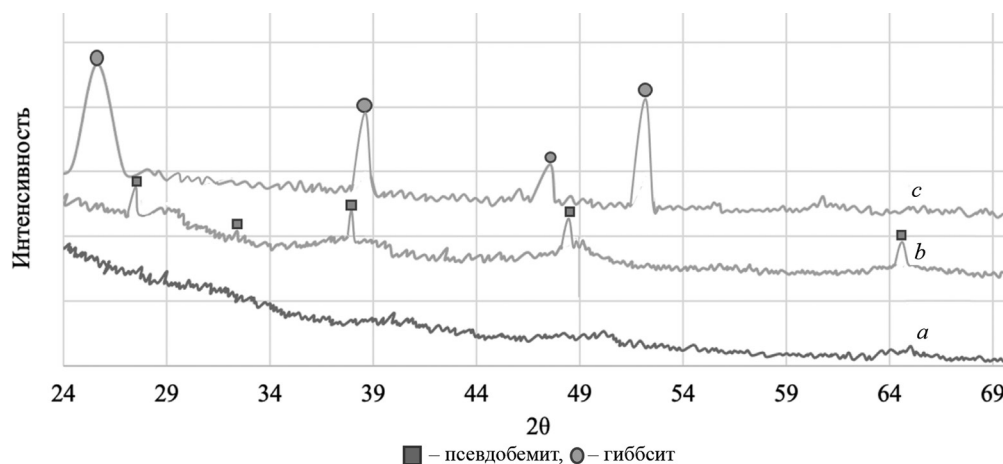
Таблица 1. Условия старения твердой фазы и результаты анализов

Table 1. Conditions of precipitate aging and results of analysis

№ образца	Условия старения продуктов осаждения в системах Al ₃ (An) ₃ –NH ₄ OH–H ₂ O			Результаты исследований					
	Концентра- ция An ^{х-} в жидкой фазе, моль/л	Т, °С	Продолжи- тельность, ч	Коэффициент филтрации твердой фазы, м/с	Брутто-состав продукта	Фазовый состав продукта	Плотность, г/см ³		
							Истинная	Насыпная	
An ^{х-} –SO ₄ ²⁻									
1	1,8	100	15	3,40 · 10 ⁻⁷	Al ₂ O ₃ · 1,63H ₂ O	Аморфный продукт	2,30	1,42	
2	0,9	100	15	6,71 · 10 ⁻⁵	Al ₂ O ₃ · 1,46H ₂ O	Псевдобемит	2,40	1,60	
3	0,3	100	15	8,08 · 10 ⁻⁵	Al ₂ O ₃ · 2,98H ₂ O	Окристаллизованный гиббсит	2,32	1,73	
4	0,3	40	22	3,60 · 10 ⁻⁵	Al ₂ O ₃ · 1,81H ₂ O	Слабо окристаллизованный псевдобемит	2,12	1,90	
An ^{х-} –NO ₃ ⁻									
5	1,8	100	15	7,83 · 10 ⁻⁷	Al ₂ O ₃ · 1,47H ₂ O	Слабо окристаллизованный псевдобемит	2,40	1,45	
6	1,8	40	15	7,81 · 10 ⁻⁶	Al ₂ O ₃ · 1,97H ₂ O	Слабо окристаллизованный псевдобемит	2,53	1,70	
An ^{х-} –Cl ⁻									
7	1,8	40	15	7,3 · 10 ⁻⁷	Al ₂ O ₃ · 1,81H ₂ O	Слабо окристаллизованный псевдобемит	2,45	1,69	

При разбавлении продуктов осаждения водой до концентрации 0,9 моль/л SO_4^{2-} уже происходит образование окристаллизованного псевдобемита, а до концентрации 0,3 моль/л SO_4^{2-} – гиббсита (рис. 2). Понижение температуры старения осадков до 40 °C приводит к формированию слабо окристаллизованного псевдобемита (см. табл. 1).

Как следует из табл. 1, брутто-состав исследуемых продуктов соответствует гидратированному оксиду алюминия, количество молей воды в котором варьируется от 1,5 до 2,0, что, скорее всего, связано с различной окристаллизованностью псевдобемита. В соответствии со стехиометрическим составом псевдобемита AlOOH на 1 моль Al_2O_3 приходится 1 моль химически связанной H_2O . Таким образом, избыточное количество воды (0,5–1,0 моль) относится, как отмечено авторами [14, 15], к сверхстехиометрической, локализованной в межслоевом пространстве.

Рис. 2. Рентгенограммы: *a* – образец 1, *b* – образец 2 и *c* – образец 4 (табл. 1)Fig. 2. X-ray diffractograms of samples 1 – *a*, 2 – *b* and 4 – *c* (table 1)

Насыпная и истинная плотность исследуемых образцов почти одинакова, что может свидетельствовать о близости их дисперсности и пористости.

На рис. 3 представлена зависимость потери массы образцом 2 (согласно табл. 1) от температуры термообработки. Интенсивное выделение воды происходит до 450 °С. В этом интервале удаляется 1,46 моль воды, 1 моль химически связанной H_2O и 0,46 – избыточной и образуется безводный Al_2O_3 . Удаление 0,46 моль физико-химической воды в интервале температур 100–180 °С может свидетельствовать о наличии прочных водородных связей в межслоевом пространстве решетки псевдобемита, при этом его структура не изменяется.

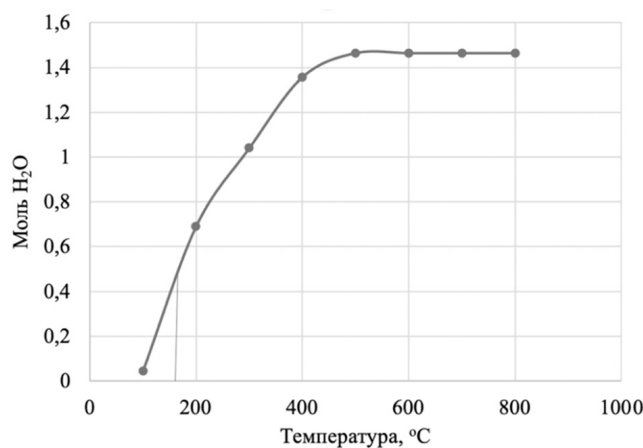


Рис. 3. Зависимость потери массы образца 2 (табл. 1) от температуры

Fig. 3. Dependence of mass loss of sample 2 (table 1) on temperature

В соответствии с результатами исследования размеров частиц все образцы слабо окристаллизованного псевдобемита являются полидисперсными – преобладающий размер частиц составляет 20,0–50,0 мкм. На долю частиц размером 5,0–10,0 мкм приходится 9–13 %, а 10,0–20,0 мкм – 18–24 % (рис. 4).

Таким образом дисперсность образцов близка, о чем свидетельствуют и микрофотографии (увеличение 1 000 раз), представленные на рис. 5, которые были получены с помощью электронной микроскопии на приборе Tescan Mira3 (Чехия). На снимках видно, что доля мелких неизометричных образований с размером до 10–20 мкм выше по сравнению с более крупными, характеризующимися неровными гранями обломочного типа с длиной на уровне 45–85 мкм.

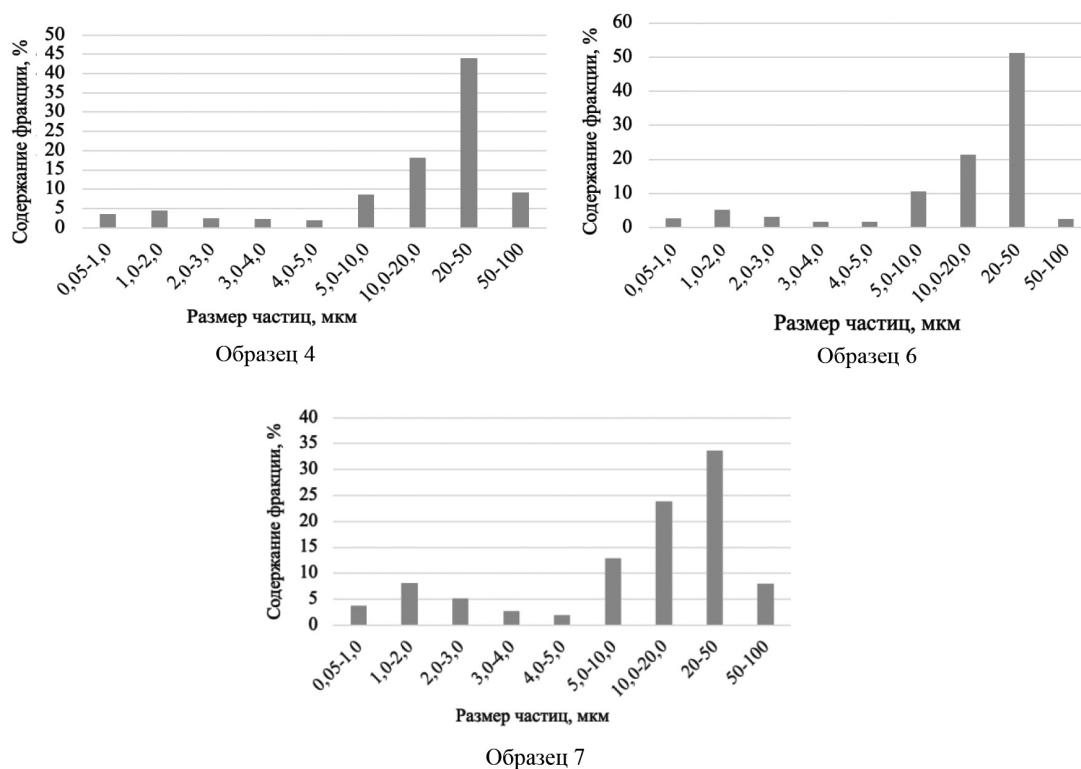


Рис. 4. Распределение частиц по размерам для образцов псевдобемита

Fig. 4. Particle size distribution for samples of pseudoboehmite

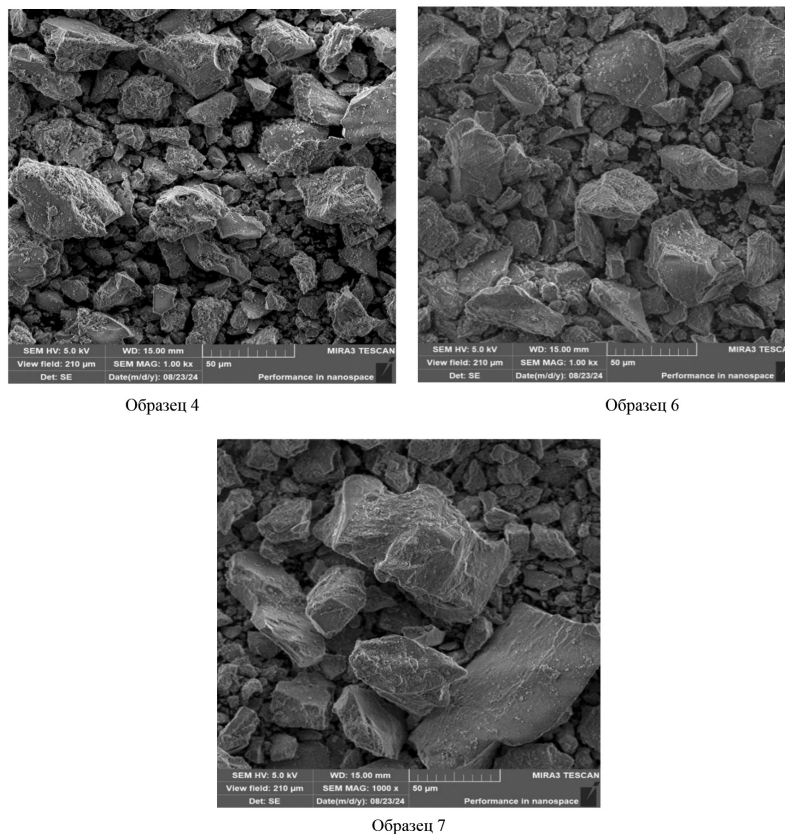


Рис. 5. Микрофотографии образцов псевдобемита (1 000×)

Fig. 5. SEM micrographs of samples of pseudoboehmite (1 000×)

При увеличении до 20 000–50 000 раз на снимке видны конгломераты, состоящие из небольших прочно сросшихся частиц, образовавшихся на стадии осаждения, в виде золь-, гелеобразного гидратированного оксида алюминия. Примечательно, что частицы псевдобемита, полученного из хлорида и нитрата алюминия, имеют округлую форму, что, скорее всего, обусловлено его низкой степенью окристаллизованности. На микрофотографии псевдобемита, полученного в разбавленной сульфатсодержащей системе, видны частицы, имеющие огранку. Во всех случаях на поверхности частиц наблюдаются небольшие мелкие образования, которые можно отнести к неотмытым солям аммония.

Для установления влияния условий синтеза псевдобемита на его пористую структуру определены структурные характеристики исследуемых образцов, а именно: удельная поверхность, объем и диаметр пор. Стандартные измерения изотерм адсорбции-десорбции азота (N_2 ; 77 К; $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$) осуществляли на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics, США). Удельную поверхность, объем и диаметр пор определяли автоматически с помощью программного обеспечения к прибору. Для расчета удельной поверхности использовали методы БЭТ (BET) и Ленгмюра (L). Удельный объем пор, средний диаметр пор рассчитывали методом Барретта–Джойнера–Халенды (BJH). Результаты исследований представлены на рис. 6 и в табл. 2.

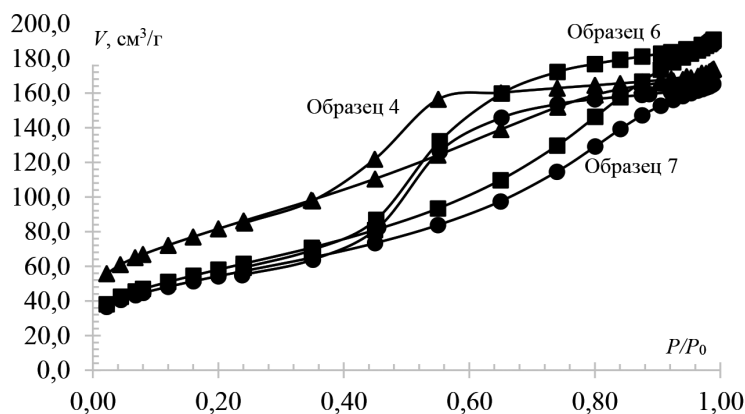


Рис. 6. Изотермы сорбции-десорбции слабо окристаллизованного псевдобемита

Fig. 6. Isotherms of sorption-desorption of poorly crystallized pseudoboehmite

Таблица 2. Структурно-адсорбционные характеристики образцов псевдобемита

Table 2. Structural and adsorption characteristics of samples of pseudoboehmite

№ образца	Удельная поверхность по БЭТ, м²/г	Удельная поверхность по Ленгмюру, м²/г	Средняя ширина пор по изотерме адсорбции (по БЭТ), нм	Средняя ширина пор по изотерме десорбции (по БЭТ), нм	Среднее значение диаметра пор (по изотерме сорбции), нм	Среднее значение диаметра пор (по изотерме десорбции), нм
4	293,68	407,41	3,638	3,615	4,544	3,826
6	210,55	293,79	5,549	5,523	6,110	4,361
7	195,40	271,24	5,203	5,178	6,101	4,168

Анализ результатов показывает, что с увеличением относительных давлений величина адсорбции возрастает до 60–65 см³/г для образцов, полученных из хлоридных и нитратных растворов, и 85,0–90,0 см³/г – из сульфата алюминия. В области $P/P_0 = 0,4–0,5$ наблюдается резкий подъем изотерм адсорбции и при $P/P_0 = 1$ сорбционный объем достигает 160–170 см³/г в зависимости от условий получения. Обращает на себя внимание и ход кривой десорбции для псевдобемита, формирование структуры которого происходило при старении в алюмосульфатной системе с концентрацией $(SO_4)^{2-}$ 0,3 моль/л (см. табл. 1). Согласно изотерме адсорбции в нем присутствует значительная доля узких пор (микропор), которые заполняются азотом уже при низких относительных давлениях. Исходя из табл. 2, средняя ширина пор для данного образца

составляет 3,615–3,638 нм, что в 1,5 раза меньше ширины пор в образцах 6 и 7. Диаметр пор для псевдобемита, полученного из сульфата алюминия при заданных условиях, сравнительно также меньше, что в конечном счете объясняет его высокую удельную поверхность, равную 407,41 м²/г. Для образцов, полученных из нитратных и хлоридных растворов, значение удельной поверхности значительно ниже. Отмеченные отличительные особенности изотерм адсорбции-десорбции могут быть связаны с дисперсностью образцов, степенью их окристаллизованности, наличием вторичных термодинамически более устойчивых агломератов, образованных при старении осадков.

Распределение объема пор по размерам для исследуемых образцов изображены на рис. 7.

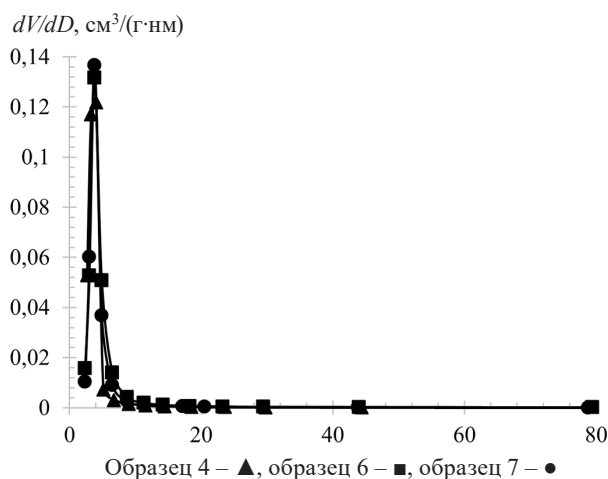


Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для образцов псевдобемита

Fig. 7. Differential curves of pore size distribution for samples of pseudoboehmite

Кривые распределения для образцов почти аналогичны – наблюдается узкий интервал диаметра пор в диапазоне примерно 0,1–10 нм. Можно полагать, что существенную роль в структурных характеристиках образцов играет размер и форма частиц, плотность их упаковки.

Заключение. Исследованы условия формирования гидратированного оксида алюминия со структурой псевдобемита в системе $Al_x(An)_3-NH_4OH-H_2O$, где $An^{x-} - SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-$. Установлено влияние природы аниона на образование и формирование $AlOOH$ со структурой псевдобемита. Показано, что при прочих равных условиях осаждения формирование слабо окристаллизованного псевдобемита происходит из растворов хлорида и нитрата алюминия, а из раствора сульфата алюминия образуется рентгеноаморфный продукт. Отмечены особенности формирования псевдобемита на стадии старения осадка, полученного из сульфата алюминия. Определены структурно-адсорбционные характеристики псевдобемита. Установлено, что максимальная удельная поверхность, равная 407,41 м²/г, наблюдается для образца, полученного из сульфата алюминия, вследствие наличия в его структуре пор диаметром 3,826–4,544 нм.

Список использованных источников

1. Чукин, Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – М. : Принта, 2010. – 288 с.
2. Роде, Е. Я. Физико-химическое изучение окислов и гидроокислов металлов / Е. Я. Роде // Журнал неорганической химии. – 1956. – Вып. 1. – С. 1430–1439.
3. Патент RU 2284297, МПК B01J 21/04 (2006.01). Способ получения псевдобемита : № 2001102976 : заявл. 02.02.01 : опубл. 27.09.06 / Йохансенс Кельд. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2284297C2/ru> (дата обращения: 23.03.2025).
4. Patent USA 4120943, C01F 7/02, C01F 7/34. Process for producing pseudobemite : № 751683 : filing date 17.12.76 : publ. date 17.02.78 / Toshiyuki Iwaisako, Naomi Yamaguchi, Hisao Yomogida. – URL: <https://patents.google.com/patent/US4120943A/en> (date of access: 23.03.2025).
5. Патент RU 2124478, МПК7 C0114 (2006.01). Способ получения гидроксида алюминия : № 96113071/25 : заявл. 01.07.96 ; опубл. 10.01.99 / Мельников В. Б., Вершинин В. И. ; заявитель Мельников Вячеслав Борисович. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2124478C1/ru> (дата обращения: 23.03.2025).

6. Дзисько, В. А. Основные методы получения активного оксида алюминия / В. А. Дзисько, А. С. Иванова // Известия Северного отделения Академии наук СССР. Серия химических наук. – 1985. – № 15. – С. 110–119.
7. Стайлз, Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э. Б. Стайл. – М. : Химия, 1991. – 232 с.
8. Mulcahy, F. M. The effect of the isoelectric point on the adsorption of molybdates on fluoride-modified aluminas / F. M. Mulcahy, M. Houalla, D. M. Hercules // Journal of catalysis. – 1987. – Vol. 106, № 1. – P. 210–215. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90225-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90225-9)
9. TSEFLAR™ – the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials / V. I. Pinakov, O. I. Stoyanovsky, Yu. Yu. Tanashev [et. al.] // Chemical Engineering Journal. – 2005. – Vol. 107, № 1. – P. 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.12.026>
10. Патент RU 2749511, МПК C01F 7/02 (2006.01). Способ получения псевдобемита : № 2020133477 : заявл. 13.10.20 : опубл. 11.06.21 / Кибартас Д. В., Сеньута А. С., Баянов В. А., Серебряков М. А., Князев А. В., Максимова Ю. О. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2749511C1/ru> (дата обращения: 23.03.2025).
11. Патент RU 2234460, МПК C01F 7/02 (2006.01). Способ получения гидроксида алюминия псевдобитной структуры и гамма-оксида алюминия на его основе : № 2003114558/15 : заявл. 15.05.03 : опубл. 20.06.04 / Иванова А. С., Карасюк Н. В., Кругляков В. Ю., Танашев Ю. Ю., Мороз Э. М., Золотарский И. А., Пармон В. Н. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2234460C1/ru> (дата обращения: 23.03.2025).
12. Патент RU 2335457, МПК C01F 7/44 (2006.01). Способ получения гидроксида алюминия псевдобемитной структуры и гамма-оксида алюминия на его основе : № 2006140041/15 : заявл. 13.11.06 : опубл. 10.10.08 / Исапова Л. А., Харина И. В., Золотарский И. А., Пармон В. Н. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2335457C2/ru> (дата обращения: 23.03.2025).
13. Павлова-Веревкина, О. Б. Получение и свойства стабильных золь гидроксидов алюминия. Изучение процесса пептизации высокодисперсного гидроксида алюминия / О. Б. Павлова-Веревкина, Ю. Е. Рогинская // Коллоидный журнал. – 1993. – Т. 55, № 3. – С. 127–132.
14. Захарченя, Р. И. Влияние температуры на фазовый состав и свойства продуктов гидролиза алкоксидов алюминия / Р. И. Захарченя, Т. Н. Василевская // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 65, № 12. – С. 2707–2715.
15. Патент RU 2017714, МКИ C01B 25/36 (2006.01). Способ получения растворов алкоксидов металлов : № 5027201/04 : заявл. 20.05.93 : опубл. 20.05.94 / Соловьева Л. И., Ковсман Е. П., Сушкина Т. В., Яновская М. И., Дорохова О. А., Воротилов К. А. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2017714C1/ru> (дата обращения: 23.03.2025).

References

1. Chukin G. D. *Structure of aluminium oxide and catalysts for hydrodesulphurization. Reaction mechanisms*. Moscow, Printa Publ., 2010. 288 p. (in Russian).
2. Rode E. Ya. Physico-chemical study of metal oxides and hydroxides. *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1956, no. 1, pp. 1430–1439 (in Russian).
3. Kel'd I. *Method of obtaining of pseudoboehmite*. Patent RU no. 2284297. Publ. date 27.09.2006 (in Russian).
4. Iwaisako T., Yamaguchi N., Yomogida H. *Process for producing pseudoboehmite*. Patent USA no. 4120943. Publ. date 17.02.1978.
5. Mel'nikov V. B., Vershinin V. I. *Method for producing aluminium hydroxide*. Patent RU no. 2124478. Publ. date 10.01.1999 (in Russian).
6. Dzis'ko V. A., Ivanova A. S. Main methods for producing active aluminium oxide. *Izvestiya Severnogo otdeleniya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk [Proceedings of the Siberian Branch of the Academy of Sciences of the USSR. Series of Chemical Sciences]*, 1985, no. 15, pp. 110–119 (in Russian).
7. Stailz E. B. *Carriers and applied catalysts. Theory and practice*. Moscow, Khimiya Publ., 1991. 232 p. (in Russian).
8. Mulcahy F. M., Houalla M., Hercules D. M. The effect of the isoelectric point on the adsorption of molybdates on fluoride-modified aluminas. *Journal of Catalysis*, 1987, no. 106, pp. 210–215. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90225-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90225-9)
9. Pinakov V. I., Stoyanovsky O. I., Tanashev Yu. Yu., Pikarevsky A. A., Grinberg B. E., Dryab V. N., Kulik K. V., Danilevich V. V., Kuznetsov D. V., Parmon V. N. TSEFLAR™ – the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials. *Chemical Engineering Journal*, 2005, vol. 107, no. 1, pp. 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.12.026>
10. Kibartas D. V. *Sposob polucheniya psevdobemita. Method for producing pseudoboehmite*. Patent RU no. 2020133477. Publ. date 11.06.2021 (in Russian).
11. Ivanova A. S. *Method for producing aluminium hydroxide of pseudoboehmite's structure and aluminium gamma oxide on its bases*. Patent RU no. 2234460. Publ. date 20.06.2004 (in Russian).
12. Isupova L. A. *Method for producing aluminium hydroxide of pseudoboehmite's structure and aluminium gamma oxide on its bases*. Patent RU no. 2335457. Publ. date 10.10.2008 (in Russian).
13. Pavlova-Verevkin O. B., Roginskaya Yu. E. Production and properties of stable sols of aluminium hydroxide. Investigation of the process of peptization of highly dispersed aluminium hydroxide. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid Journal*, 1993, vol. 55, no. 3, pp. 127–132 (in Russian).
14. Zakharchenya R. I., Vasilevskaya T. N. Influence of temperature on phase composition and properties of products of hydrolysis of aluminium alkoxides. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 1992, vol. 65, no. 12, pp. 2707–2715 (in Russian).
15. Solov'eva L. I., Kovsman E. P., Sushkina T. V. *Method for the production of solutions of metal alkoxides*. Patent RU no. 2017714. Publ. date 20.05.1994 (in Russian).

Информация об авторах

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Сумич Андрей Иванович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sumich.andrey@gmail.com

Алексеева Анастасия Викторовна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alekseevanasta285@gmail.com

Information about the authors

Yeshchanko Liudmila S. – Dr. Sci. (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Sumich Andrei I. – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sumich.andrey@gmail.com

Alekseeva Anastasiya V. – Master's Student (Engineering). Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alekseevanasta285@gmail.com

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

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 532.61.08
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-193-199>

Поступила в редакцию 01.07.2025
Received 01.07.2025

**С. В. Буча, Е. В. Воробьева, В. В. Шевчук, Д. В. Чередниченко,
О. В. Лукша, Е. О. Осипова**

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

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ, АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ВОДНЫХ И СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Аннотация. Изучены поверхностные свойства аминов с различным молекулярным строением (алифатический амин – алкиламмония хлорид, алициклический амин – алкилморфолин, ароматический амин – бензетония хлорид) в водных и солевых (NaCl) растворах. Определены критическая концентрация мицеллообразования, поверхностная активность и адсорбция на межфазной границе, минимальная площадь, занимаемая молекулой амина. Показано, что критическая концентрация мицеллообразования снижается, поверхностная активность и адсорбция на границе раздела раствор ПАВ/воздух увеличивается при переходе от алифатического к алициклическому и ароматическому амину и в присутствии низкомолекулярного электролита.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, амины, поверхностное натяжение, поверхностная активность, критическая концентрация мицеллообразования, электролит

Для цитирования. Поверхностные свойства алифатических, алициклических и ароматических аминов в водных и солевых растворах / С. В. Буча, Е. В. Воробьева, В. В. Шевчук [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 193–199. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-193-199>

S. V. Bucha, E. V. Vorobieva, V. V. Shevchuk, D. V. Cherednichenko, O. V. Luksha, E. O. Osipova

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

SURFACE PROPERTIES OF ALIPHATIC, ALICYCLIC, AND AROMATIC AMINES IN AQUEOUS AND SALINE SOLUTIONS

Abstract. The surface properties of amines with different molecular structures, including an aliphatic amine (alkylammonium chloride), an alicyclic amine (alkylmorpholine), and an aromatic amine (benzethonium chloride), were investigated in aqueous and sodium chloride solutions. The critical micelle concentration, surface activity, adsorption at the solution/air interface, and the minimum area occupied by an amine molecule at the interface were determined. It was shown that the critical micelle concentration decreases, while surface activity and adsorption at the surfactant solution/air interface increase when transitioning from aliphatic to alicyclic and aromatic amines, and also in the presence of a low-molecular-weight electrolyte.

Keywords: surfactants, amines, surface tension, surface activity, critical micelle concentration, electrolyte

For citation. Bucha S. V., Vorobieva E. V., Shevchuk V. V., Cherednichenko D. V., Luksha O. V., Osipova E. O. Surface properties of aliphatic, alicyclic, and aromatic amines in aqueous and saline solutions. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navyk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 193–199. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-193-199>

Введение. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), концентрируясь на поверхности раздела фаз, вызывают снижение ее свободной поверхностной энергии и, следовательно, поверхностного натяжения. Основной количественной характеристикой ПАВ является поверхностная активность – способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При определенных условиях в растворах ПАВ образуются самоорганизованные наноагрегаты (мицеллы), состоящие из десятков и сотен молекул или ионов ПАВ [1, 2]. Благодаря этим свойствам ПАВ широко используют в качестве смачивателей, пенообразователей, стабилизаторов эмульсий и пен,

гидрофобизаторов во многих технологических процессах в нефтяной, химической промышленности, при производстве строительных материалов, бумаги, тканей, обогащении минеральных руд, в составе моющих средств и т. д. [3–5].

Амины с различным молекулярно-структурным строением относятся к катионным мицеллообразующим (коллоидно-растворимым) ПАВ. В молекулах аминов гидрофобные группы определяют переход молекул из полярной среды в неполярную. Гидрофильные группы, наоборот, удерживают молекулы амина в полярной среде или, если молекулы находятся в углеводородной жидкости, определяют их переход в полярную среду. Таким образом, поверхностная активность аминов на границе раздела фаз раствор–воздух и мицеллообразование молекул зависят от молекулярно-структурного строения аминов и состава среды.

Поверхностно-активные свойства алифатических аминов с различной длиной углеводородного радикала изучены достаточно подробно, особенно в аспекте их использования в качестве флотореагентов в процессах обогащения полезных ископаемых [6, 7]. Установлена зависимость между длиной углеводородного радикала и критической концентрацией мицеллообразования, а также адсорбционной способностью на границе раздела фаз. Показано, что увеличение длины углеводородного фрагмента способствует повышению гидрофобности молекулы и уменьшению поверхностного натяжения растворов, что обуславливает более эффективное снижение межфазной энергии [8–11]. Однако вопросы влияния молекулярно-структурного строения аминов на их поверхностные свойства, процессы мицеллообразования в зависимости от состава среды, в том числе в присутствии низкомолекулярных электролитов, остаются малоизученными.

Исследование поведения аминов различного строения на границе раздела фаз в растворах низкомолекулярного электролита позволит не только расширить представления о механизме формирования адсорбционных слоев в солевой среде, но и выявить влияние ионной силы раствора на поверхностную активность данных соединений. Введение электролитов может существенно изменять концентрационные пределы мицеллообразования, что связано с экранированием заряда полярной головной группы и изменением степени ассоциации молекул ПАВ в растворе. Определение закономерностей такого влияния позволит оптимизировать процессы использования катионных ПАВ в различных технологических процессах.

В настоящей работе приведены результаты исследования поверхностных свойств аминов с различным молекулярно-структурным строением (алифатические, алициклические, ароматические) в водных и солевых (NaCl) растворах.

Экспериментальная часть. В работе использовали алифатический амин ($R-NH_3^+Cl^-$) – алкиламмония хлорид; алициклический амин ($R-C_4H_8ON$) – алкилморфолин, который отличается повышенной растворимостью в воде за счет кислородного атома в морфолиновом кольце; ароматический амин ($R-C_6H_5ON$) – бензетония хлорид с длиной углеводородного радикала (R) C_8-C_{18} .

Водно-солевые растворы аминов готовили разбавлением исходного раствора (концентрация 0,5 %) раствором NaCl (1M). Поверхностное натяжение растворов ПАВ на границе раздела раствор–воздух определяли полустатическим методом отрыва кольца (радиус кольца – 9,544 мм, радиус сечения проволоки – 0,185 мм) в изотермических условиях при $20 \pm 0,5$ °C на автоматическом приборе «Процессор Тензиометр K100 МК 2» (KRÜSS GmbH, Германия) с использованием программного обеспечения LabDesk™. Точность измерений $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г. В качестве инструмента измерения применяли стандартное платиновое кольцо [14].

Основой метода является определение максимальной силы F_{max} при отрыве кольца от поверхности смачивающей его жидкости. Величину поверхностного натяжения растворов, в которой используется коэффициент коррекции Харкинса–Джордана, учитывающий вес жидкости, поднимаемой кольцом, рассчитывали по формуле (1):

$$\sigma = \sigma^* K = \frac{F_{max}}{2\pi(R+r)} K, \quad (1)$$

где σ – величина поверхностного натяжения жидкости, мН/м; σ^* – измеренная величина поверхностного натяжения жидкости, мН/м; F_{max} – максимальная сила, мН; R – радиус кольца, м; r – радиус сечения проволоки, м; K – коэффициент коррекции Харкинса–Джордана.

Полученные экспериментальные данные использовали для построения изотерм поверхностного натяжения σ ($\ln C$) и расчета коллоидно-химических характеристик: предельной адсорбции ($\Gamma_{\max}$), критической концентрации мицеллообразования (ККМ), свободной энергии мицеллообразования ($\Delta\Phi_m$), плотности упаковки молекул в поверхностном слое (S_m) на границе раздела фаз раствор–воздух [13–15].

Предельную поверхностную адсорбцию на границе раздела раствор–воздух $\Gamma_{\max}$ определяли по уравнению Гиббса (2):

$$\Gamma_{\max} = - (1/RT) \cdot (d\sigma/d\ln C), \quad (2)$$

где $\Gamma_{\max}$ – предельная адсорбция, мг/см²; R – универсальная газовая постоянная; σ – поверхностное натяжение, мН/м; C – концентрация ПАВ в растворе, моль/м³.

Критические концентрации мицеллообразования определяли по точкам излома на изотермах поверхностного натяжения растворов ПАВ.

Поверхностную активность G определяли по уравнению (3):

$$G = \sigma_0 - \sigma_k / \text{ККМ}, \quad (3)$$

где σ_0 и σ_k – поверхностное натяжение насыщенного раствора соли и раствора ПАВ при ККМ, мН/м.

По значениям $\Gamma_{\max}$ в соответствии с уравнением (4) рассчитывали размер посадочной площадки S_m адсорбированной молекулы или иона ПАВ, характеризующий плотность упаковки молекул на поверхности:

$$S_m = 1 / (\Gamma_{\max} N_A), \quad (4)$$

где $\Gamma_{\max}$ – предельная поверхностная адсорбция на границе раздела раствор–воздух; N_A – число Авогадро.

Свободную энергию мицеллообразования $\Delta\Phi_m$ рассчитывали по уравнению (5):

$$\Delta\Phi_m = RT \ln \text{ККМ}, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, К.

Результаты и их обсуждение. Способность аминов снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз характеризует поверхностную активность вещества, которая максимально уменьшается при достижении критической концентрации мицеллообразования. На изотермах поверхностного натяжения σ ($\ln C$) растворов аминов можно выделить участки плато и области понижения поверхностного натяжения (рис. 1), обусловленные взаимосвязанными явлениями: формированием адсорбционного слоя на границе раздела раствор–воздух и возникновением мицелл в объеме жидкой фазы.

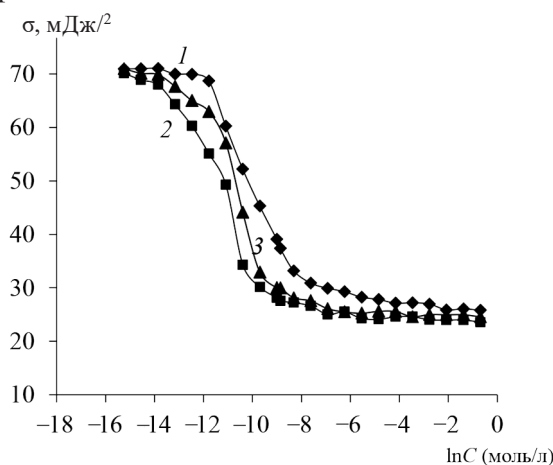


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов алифатического (1), ароматического (2) и алициклического (3) аминов

Fig. 1. Surface tension isotherms of aqueous solutions of aliphatic (1), aromatic (2) and alicyclic (3) amines

Как видно из таблицы, в которой приведены параметры поверхностного слоя и мицеллярной фазы, рассчитанные на основании экспериментальных данных, амины характеризуются положительной поверхностной активностью. С увеличением их содержания в объеме раствора закономерно возрастает концентрация у поверхности. В адсорбционном слое полярные группы молекул ПАВ находятся в водной фазе, а гидрофобные радикалы ориентированы в направлении неполярной среды (воздух). С ростом концентрации структура адсорбционного слоя меняется, последовательно переходя к состоянию с плотной упаковкой молекул.

При концентрациях аминов выше ККМ на поверхности раздела фаз формируется насыщенный адсорбционный слой, соответствующий максимальному снижению поверхностного натяжения раствора, а также происходит самопроизвольное образование мицелл в растворе. Рост концентрации амина в растворе приводит к увеличению числа мицелл и их структурным изменениям, при этом концентрация неассоциированных молекул, находящихся в термодинамическом равновесии с мицеллами, остается почти неизменной. В связи с этим поверхностное натяжение мицеллярного раствора выше уровня ККМ не меняется.

В водных растворах тенденция к мицеллообразованию возрастает, о чем свидетельствует уменьшение ККМ в ряду аминов: алифатический → алициклический → ароматический.

Рассчитанные коллоидно-химические характеристики свидетельствуют о том, что в водном растворе поверхностная активность увеличивается в ряду аминов: алифатический → алициклический → ароматический при переходе от наиболее поверхностно-активного вещества к наименее в 8,6 раза (таблица).

Поверхностные характеристики водных и солевых (NaCl) растворов аминов

Surface characteristics of aqueous and salt (NaCl) solutions of amines

Параметры системы	Амин					
	Водный раствор			Раствор NaCl (0,1 %)		
	Бензетония хлорид	Алкилмор-фолин	Алкиламмония хлорид	Бензетония хлорид	Алкилмор-фолин	Алкиламмония хлорид
ККМ · 10 ³ , %	4,15	7,47	32,8	3,63	4,53	15,3
Поверхностная активность $G \cdot 10^7$, Дж·м/моль	9,39	4,84	1,09	13,6	11,0	3,17
Предельная адсорбция $\Gamma \cdot 10^4$, моль/м ²	9,03	8,27	6,24	19,06	15,32	10,39
Свободная энергия мицеллообразования, $\Delta\Phi_m \cdot 10^4$	-2,29	-2,16	-1,82	-2,32	-2,27	-1,99
Размер посадочной площадки молекул на поверхности $S_m \cdot 10^{21}$, м ²	1,84	2,01	2,17	0,87	1,08	1,59

В водном растворе ароматического амина, с одной стороны, уменьшается ККМ и более выражена тенденция к образованию мицелл, с другой стороны, возрастают предельная адсорбция и поверхностная активность по сравнению с алифатическим и алициклическим аминами. Это может быть обусловлено ассоциацией молекул и формированием структур из мицелл на границе раздела фаз. В случае с ароматическим амином, вероятно, проявляются стерические затруднения при упаковке в мицеллы молекул с радикалами сложных конфигураций, что выражается в относительно низких значениях S_m , характеризующих плотность упаковки молекул в поверхностном слое (см. таблица).

Изменение состава системы в связи с введением неорганического электролита приводит к повышению поверхностной активности аминов и величины предельной адсорбции на межфазной границе, а также уменьшению ККМ (рис. 2, таблица).

В растворах, содержащих низкомолекулярный электролит, как и в водных, поверхностная активность и адсорбция на межфазной границе увеличиваются, а ККМ снижается в ряду аминов: алифатический → алициклический → ароматический. В растворе хлорида натрия поверхностная активность и предельная адсорбция в ряду исследованных аминов повышаются в среднем в 2,2 и 1,9 раза соответственно. В сравнении с водными растворами в растворе электролита выигрыш энергии при переходе гидрофобной цепи из объема в мицеллярную фазу или на по-

верхность раздела фаз возрастает, что инициирует ассоциацию и мицеллообразование неполярных групп молекул ПАВ [1, 2, 13].

Значение критической концентрации мицеллообразования зависит прежде всего от строения молекул ПАВ. С увеличением степени разветвления углеводородной цепи и при наличии циклического фрагмента в радикале при переходе от алифатического к алициклическому амину ККМ уменьшается в 4,4 раза, к ароматическому – в 7,9 раза (в водном растворе). В солевом растворе в том же ряду аминов ККМ уменьшается в 3,4 и 4,2 раза соответственно. Изменение состава среды сопровождается также снижением ККМ: для одних и тех же аминов при переходе от водной к солевой среде ККМ снижается в 1,1–2,1 раза.

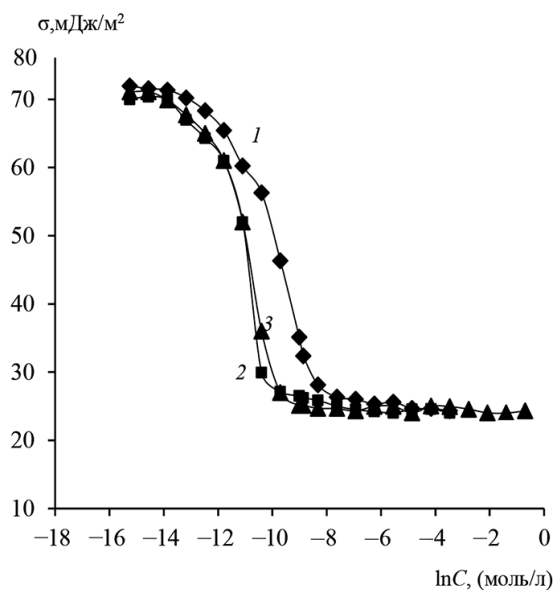


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения растворов (NaCl 0,1 %) алифатического (1), ароматического (2) и циклического (3) аминов

Fig. 2. Surface tension isotherms of solutions (NaCl 0,1 %) aliphatic (1), aromatic (2) and alicyclic (3) amines

Заклучение. Поверхностная активность и адсорбция на межфазной границе увеличивается, а критическая концентрация мицеллообразования снижается в ряду аминов: алифатический (алкиламмония хлорид) → алициклический (алкилморфолин) → ароматический (бензетония хлорид) как в водных, так и в солевых (хлорид натрия) растворах. Влияние молекулярно-структурного строения аминов на их поверхностные свойства выражено в большей степени, чем влияние состава среды.

Установленная взаимосвязь между молекулярной структурой аминов и их поверхностными свойствами в водной и солевой средах важно для практического применения аминов в качестве стабилизаторов эмульсий и дисперсий, смачивателей, пенообразователей, гидрофобизаторов во многих технологических процессах.

Список литературы

1. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Иенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман ; пер. с англ. под ред. Б. Д. Сумма. – М. : Бинум, 2015. – 310 с.
2. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ : монография / А. И. Русанов, А. К. Щёкин. – 3-е изд. – СПб. : Лань, 2022. – 612 с.
3. Нанотехнология молекулярного наслаивания при антиадгезионной модификации волокон тканей / В. А. Волков, Е. Л. Щукина, А. Амар-луи [и др.] // Химические волокна. – 2008. – № 2. – С. 34–40.
4. Ермолаева, В. А. Химическая структура основных компонентов синтетических моющих средств / В. А. Ермолаева // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 10. – С. 34–38.
5. Флотационное обогащение калийных руд / Л. В. Дихтиевская, Л. Ф. Шломина, Е. О. Осипова [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 277–287. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-277-287>

6. Регулирование пенообразования поверхностно-активных веществ в растворах неорганических электролитов / Ф. Ф. Можейко, Л. В. Дихтиевская, И. И. Гончарик, В. В. Шевчук // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 37–45. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-37-45>
7. Laskowski, J. S. From amine molecules adsorption to amine precipitate transport by bubbles: A potash ore flotation mechanism / J. S. Janusz // *Minerals Engineering*. – 2013. – Vol. 45. – P. 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.02.010>
8. Draft screening assessment – Aliphatic Amines Group. Environment and Climate Change Canada. Health Canada – March 2021 // Government of Canada. – URL: <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/evaluating-existing-substances/draft-screening-assessment-aliphatic-amines-group.html> (date of access: 15.05.2025).
9. Impact of NaCl concentration on equilibrium and dynamic surface adsorption of cationic surfactants in aqueous solution / C. Zhang, T. Geng, Y. Jiang [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 238. – P. 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.033>
10. Molecular dynamics simulation of the surface tension of aqueous sodium chloride: from dilute to highly supersaturated solutions and molten salt / X. Wang, C. Chen, K. Binder [et al.] // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2018. – Vol. 18, № 23. – P. 17077–17086. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17077-2018>
11. Phan, C. M. Relationship between Molecular Structure and Surface Activity of Surfactants: A Molecular Dynamics Study / C. M. Phan // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2024. – Vol. 128, № 47. – P. 11839–11845. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c05527>
12. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под науч. ред. Л. П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.
13. Tensiometer K100 MK2/SF/C, Instruction Manual V2-05: KRÜSS. – Hamburg: GmbH, 2001–2005. – 153 p.
14. Опанасенко, О. Н. Поверхностные свойства анионно-ориентированных цвиттер-ионных ПАВ на основе аминов и карбоновых кислот / О. Н. Опанасенко, Н. В. Яковец, Н. П. Крутько // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2017. – № 3. – С. 29–37.

References

1. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
2. Rusanov A. A., Shchekin A. K. *Micelle Formation in Surfactant Solutions*. 3rd ed. Saint Petersburg, Lan' Publ., 2022. 612 p. (in Russian).
3. Volkov V. A., Shchukina E. L., Amarlui A., Ageev A. A., Kukleva K. K., Eleev A. F. Molecular stratification nanotechnology in antiadhesive modification of fabric fibres. *Fibre Chemistry*, 2008, vol. 40, pp. 127–135. <https://doi.org/10.1007/s10692-008-9024-7>
4. Ermolaeva V. A. Chemical Structure of the Basic Components of Synthetic Detergents. *Sovremennyye naukoemkie tekhnologii = Modern High Technologies*, 2007, no. 10, pp. 34–38 (in Russian).
5. Dikhtievskaya L. V., Shlomina L. F., Osipova E. O., Shevchuk V. V., Mozheyko F. F. Flotation enrichment of potash ores of different mineralogical composition. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 55, no. 3, pp. 277–287 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-55-3-277-287>
6. Mozheiko F. F., Dikhtievskaya L. V., Goncharik I. I., Shevchuk V. V. Regulation of Foaming of Surfactants in Inorganic Electrolyte Solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 37–45 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-37-45>
7. Laskowski J. S. From amine molecules adsorption to amine precipitate transport by bubbles: A potash ore flotation mechanism. *Minerals Engineering*, 2013, vol. 45, pp. 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.02.010>
8. Draft screening assessment – Aliphatic Amines Group Environment and Climate Change Canada Health Canada – March 2021. *Government of Canada*. Available at: <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/evaluating-existing-substances/draft-screening-assessment-aliphatic-amines-group.html> (15 May 2025).
9. Zhang C., Geng T., Jiang Y., Zhao L., Ju H., Wang Y. Impact of NaCl concentration on equilibrium and dynamic surface adsorption of cationic surfactants in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 238, pp. 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.033>
10. Wang X., Chen C., Binder K., Kuhn U., Pöschl U., Su H., Cheng Y. Molecular dynamics simulation of the surface tension of aqueous sodium chloride: from dilute to highly supersaturated solutions and molten. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, vol. 18, iss. 23, pp. 17077–17086. <https://doi.org/10.5194/acp-18-17077-2018>
11. Phan Chi M. Relationship between Molecular Structure and Surface Activity of Surfactants: A Molecular Dynamics Study. *Journal of Physical Chemistry B*, 2024, vol. 128, iss. 47, pp. 11839–11845. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c05527>
12. Lange K. R. *Surfactants: Synthesis, Properties, Analysis, Application*. St. Petersburg, Professiya Publ., 2004. 240 p. (in Russian).
13. *Tensiometer K100 MK2/SF/C, Instruction Manual V2-05: KRÜSS*. GmbH, Hamburg, 2001–2005. 153 p.
14. Опанасенко О. Н., Яковец Н. В., Крутько Н. П. Surface Properties of Anion-Oriented Zwitterionic Surfactants Based on Amines and Carboxylic Acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 3, pp. 29–37 (in Russian).

Информация об авторах

Буча Светлана Васильевна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com, тел. (+375 29) 250 46 69.

Воробьева Елена Викторовна – доктор химических наук, доцент, заведующая лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by, тел. (+375 17) 280 91 99.

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

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

Лушка Ольга Валерьевна – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: luksha@igic.bas-net.by

Осипова Елена Олеговна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: osipovaelena81@gmail.com

Information about the authors

Bucha Sviatlana V. – 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: bucha1003@gmail.com

Vorobieva Elena V. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, 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: evorobieva@igic.bas-net.by

Shevchuk Viacheslav V. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, 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

Cherednichenko Denis V. – 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: cherednichenko_dv@igic.bas-net.by

Luksha Olga V. – Ph. D. (Chemistry), Assoc. prof., 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: luksha@igic.bas-net.by

Osipova Elena O. – 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: osipovaelena81@gmail.com

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 543.554.6
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-200-214>

Поступила в редакцию 10.10.2025
Received 10.10.2025

А. Д. Новаковский, В. В. Егоров

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

**ДИФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ МЕЖФАЗОВОГО ПОТЕНЦИАЛА
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Аннотация. Представлена модель межфазового потенциала ионоселективных электродов, сочетающая простоту стационарных подходов с возможностью описания динамического отклика ионоселективных электродов, характерной для динамических диффузионных моделей. Получены уравнения, в явном виде описывающие зависимость величины межфазового потенциала потенциометрических сенсоров от времени, наблюдающуюся при работе с высокоселективными электродами в растворах постороннего иона, а также в смешанных растворах, содержащих посторонний и основной ионы, например при определении коэффициентов селективности рекомендуемыми ИЮПАК методами. Достоинством предложенной модели является минимизация времени вычислений до долей секунды (в отличие от требующего десятков минут численного решения систем дифференциальных уравнений в рамках известных аналогов). Благодаря получению уравнений в аналитическом виде предложенный подход исключает необходимость использования ресурсоемких систем компьютерной алгебры (таких как Wolfram Mathematica) и позволяет оперативно прогнозировать отклик ионоселективных электродов. Высокая прогностическая способность разработанной модели подтверждена сопоставлением результатов расчетов с экспериментальными данными по динамике изменения отклика тетрабутиламмоний- и пикрат-селективных электродов в растворах, содержащих посторонние ионы, и с результатами, полученными в рамках экстракционно-обусловленной динамической диффузионной модели.

Ключевые слова: математическое моделирование, динамические диффузионные модели, ионоселективные электроды, коэффициенты селективности, межфазовый потенциал

Для цитирования. Новаковский, А. Д. Диффузионная модель межфазового потенциала ионоселективных электродов / А. Д. Новаковский, В. В. Егоров // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 200–214. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-200-214>

A. D. Novakovskii, V. V. Egorov

*Belarusian State University, Minsk, Belarus
Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus*

DIFFUSION MODEL OF THE PHASE-BOUNDARY POTENTIAL OF ION-SELECTIVE ELECTRODES

Abstract. A model of the phase-boundary potential of ion-selective electrodes is presented, combining the simplicity of steady-state approaches with the ability to describe the dynamic response characteristic of dynamic diffusion models. Within the framework of the proposed model, equations were obtained that explicitly describe the dependence of the phase-boundary potential of potentiometric sensors on time, observed when working with highly selective electrodes in solutions of foreign ions, as well as in mixed solutions containing foreign and primary ions, in particular, when determining the selectivity coefficients using the methods recommended by IUPAC. An advantage of the proposed model is the minimization of computational time to fractions of a second (in contrast to the numerical solution of systems of differential equations within known analogs, which requires tens of minutes). By obtaining equations in analytical form, the proposed approach eliminates the need for resource-intensive computer algebra systems (such as Wolfram Mathematica) and enables the rapid calculation of the response of ion-selective electrodes. The high predictive ability of the developed model is confirmed by comparing the calculation results with experimental data on the dynamics of changes in the response of tetrabutylammonium- and picrate-

selective electrodes in solutions containing foreign ions, and with the results obtained within the framework of the inter-face-equilibria-triggered dynamic diffusion model.

Keywords: mathematical modeling, dynamic diffusion models, ion-selective electrodes, selectivity coefficients, phase-boundary potential

For citation. Novakovskii A. D., Egorov V. V. Diffusion model of the phase-boundary potential of ion-selective electrodes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 200–214 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-200-214>

Введение. Потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) благодаря ряду очевидных достоинств (простота и низкая стоимость аппаратного оформления, экспрессность, возможность работы в мутных и окрашенных средах, возможность неразрушающего контроля, мониторинга) находит широкое применение в анализе промышленных, сельскохозяйственных, медицинских и природных объектов, а также в научных исследованиях. Однако электроды не обладают абсолютной селективностью и, более того, хорошо известно, что мешающее влияние посторонних ионов далеко не всегда описывается классическим уравнением Никольского, полученным в предположении, что это влияние обусловлено исключительно изменением активности определяемого иона в поверхностном слое мембраны в результате ионообменной реакции [1]. В связи с этим знание коэффициентов селективности, определенных в стандартных условиях, не всегда позволяет априори оценить применимость ИСЭ в условиях реального анализа.

В настоящее время для оценки влияния посторонних ионов на отклик ИСЭ в различных условиях широко используются методы математического моделирования [2–7], учитывающие изменение активностей потенциалопределяющих ионов как в поверхностном слое мембраны, так и в приэлектродном слое раствора и позволяющие получить информацию об особенностях поведения ИСЭ гораздо быстрее и дешевле, чем экспериментальным путем [8, 9]. В частности, использование методов математического моделирования позволяет не только объяснить, но и предсказать влияние условий выполнения эксперимента на особенности динамики изменения потенциала и таких важнейших аналитических характеристик ИСЭ, как нижний предел обнаружения (НПО) [10–12], наклон электродной функции [2, 13], реальные коэффициенты селективности [14–18], что позволяет оптимизировать условия проведения измерений. В итоге было достигнуто значительное улучшение соответствующих аналитических характеристик ИСЭ и расширение областей их применения [19–21].

Все модели, используемые для описания отклика ионоселективных электродов, можно разделить на стационарные и динамические [22]. В стационарных моделях [12, 14, 23] концентрации компонентов в каждой из фаз не изменяются со временем, поэтому отклик ИСЭ также не зависит от времени. В динамических моделях [2, 3, 5, 13, 18, 24–27] вводится понятие водного диффузионного слоя, представляющего собой пленку неподвижного водного раствора, примыкающую к поверхности электрода [28, 29], толщина которого определяется в основном интенсивностью перемешивания исследуемого раствора либо (в случае вращающихся электродов) скоростью вращения [5, 30]. При этом предполагается, что в результате локального равновесия, устанавливающегося на межфазовой границе мембрана–раствор, изменяются не только концентрации ионов в поверхностном слое мембраны, но и концентрации в приэлектродном (диффузионном) слое раствора по сравнению с объемными концентрациями в соответствующих фазах. Таким образом, в обеих фазах появляются градиенты концентраций, что приводит к возникновению диффузионных потоков ионов как в фазе мембраны, так и в пределах водного диффузионного слоя. В результате соотношение концентраций ионов вблизи межфазовой границы изменяется с течением времени, поэтому временной фактор оказывает влияние на значения ЭДС и экспериментально определяемых характеристик ИСЭ (коэффициентов селективности, НПО, наклона электродной функции и др.).

Для проведения практических расчетов традиционно используется метод конечных разностей, основанный на условной разбивке мембраны и диффузионного слоя раствора на некоторое количество достаточно тонких (порядка 1 мкм) условных слоев, для которых профили концентраций в пределах двух соседних слоев могут быть приняты линейными. Первоначально, исходя

из условия локального экстракционного равновесия на межфазовой границе и с учетом условий материального баланса и электронейтральности, рассчитываются концентрации интересующих компонентов в контактирующих слоях мембраны и раствора, после чего в соответствии с законом диффузии Фика последовательно рассчитывается изменение концентраций в каждом условном слое мембраны и раствора за достаточно малый промежуток времени (порядка 0,1 с). Затем весь цикл расчетов повторяется, что позволяет отследить динамику изменения профилей концентраций интересующих компонентов в мембране и диффузионном слое раствора.

Относительным недостатком динамических моделей является необходимость использования соответствующих коммерческих платформ для численного моделирования и времязатратность, связанная с большим числом итераций, особенно при оценке зависимости отклика ИСЭ от времени. В связи с этим целью работы являлась разработка модели, сочетающей прогностическую способность динамических диффузионных моделей с простотой расчета стационарных моделей. Практическая эффективность предложенной модели подтверждена сравнением результатов расчетов отклика тетрабутиламмоний-селективного (ТБА⁺-СЭ) и пикрат-селективного (пикрат-СЭ) электродов в растворах, содержащих посторонние ионы, с данными эксперимента, а также с результатами математического моделирования в рамках экстракционно-обусловленной динамической диффузионной модели (ЭОДДМ) [18], высокая прогностическая способность которой продемонстрирована в ряде работ [4, 31–33].

Экспериментальная часть. Для приготовления мембран ТБА⁺-СЭ использовали поливинилхлорид (ПВХ) – связующий полимер, трис(2-этилгексил)фосфат – пластификатор и тетра-кис(4-хлорфенил)борат (ТХФБ) калия в качестве катионообменника, все марки Fluka, Selectophore. Мембрана пикрат-СЭ состояла из ПВХ, о-нитрофенилоктилового эфира и трис(додецил)метил-аммония хлорида (ТДДМАСI) в качестве анионообменника, все марки Fluka, Selectophore. Все реактивы, используемые для приготовления растворов, имели квалификацию не ниже «ч. д. а.». 0,1 М раствор пикрата натрия был приготовлен путем растворения пикриновой кислоты в 0,1 М растворе гидроксида натрия (Sigma-Aldrich) с потенциометрическим контролем pH.

Мембраны готовили по стандартной методике [18]. Соотношение пластификатор : ПВХ в мембранах составляло 2 : 1, концентрация ионообменника – 0,5 мас.% для КТХФБ и 0,6 % масс. для ТДДМАСI (в обоих случаях 0,01 М), толщина мембраны – около 400 мкм. Приготовленные мембраны приклеивали к корпусам электродов и вымачивали в 10⁻³ М растворе ТБА бромида в случае ТБА⁺-СЭ и в 0,01 М растворе пикрата натрия в случае пикрат-СЭ в течение суток.

Гальваническая ячейка состояла из индикаторного мембранного электрода и электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. В качестве внутреннего электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, приведенный в равновесие с 10⁻³ М раствором ТБА бромида в случае ТБА⁺-СЭ либо погруженный в смешанный раствор хлорида и пикрата натрия в случае пикрат-СЭ. Зависимости ЭДС от времени измеряли с помощью pH-метра-иономера «Экотест-120», совмещенного с персональным компьютером. Постоянная скорость перемешивания (500 об/мин) поддерживалась с помощью мешалки IKA RST basic. Все измерения проводились с тремя параллельно подключенными электродами.

Определяли временные зависимости коэффициентов селективности, получаемых тремя рекомендуемыми ИЮПАК-методами: методом отдельных растворов, методом двух растворов и методом фиксированного влияния постороннего иона. В методе отдельных растворов измеряли значение ЭДС в растворе пикрат-иона с концентрацией 10⁻³ М, затем отмывали электрод дистиллированной водой и измеряли значения ЭДС в растворах нитрат-иона с концентрациями 10⁻², 0,1 или 1 М. Коэффициент селективности рассчитывали по уравнению:

$$\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3}^{\text{Pot}} = \frac{[E_{\text{Pic}^-} - E_{\text{NO}_3^-}]}{2,303RT} + \lg \frac{a_{\text{Pic}^-}}{a_{\text{NO}_3^-}}, \quad (1)$$

где E_{Pic^-} , $E_{\text{NO}_3^-}$ – экспериментально наблюдаемые значения ЭДС гальванической ячейки для растворов пикрат- и нитрат-ионов; a_{Pic^-} , $a_{\text{NO}_3^-}$ – активности пикрат- и нитрат-ионов; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, K ; F – константа Фарадея.

При определении коэффициентов селективности методом двух растворов последовательно измеряли ЭДС в 10^{-6} М растворе пикрат-иона (E_{Pic^-}) и в смешанном растворе, содержащем пикрат- и нитрат-ионы ($E_{\text{Pic}^- + \text{NO}_3^-}$). Потенциометрический коэффициент селективности рассчитывали по уравнению (2), которое учитывает изменение активности пикрат-иона в смешанном растворе по сравнению с его индивидуальным раствором:

$$K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}} = \frac{(a_{\text{Pic}^-})_1 \cdot 10^{\frac{(E_{\text{Pic}^-} - E_{\text{Pic}^- + \text{NO}_3^-}) \cdot F}{2,303RT}} - (a_{\text{Pic}^-})_2}{a_{\text{NO}_3^-}}, \quad (2)$$

где $(a_{\text{Pic}^-})_1$ и $(a_{\text{Pic}^-})_2$ – активности пикрата-иона в индивидуальном и смешанном растворах соответственно.

В методе фиксированного влияния постороннего иона измеряли значения ЭДС гальванической ячейки для серии растворов с постоянной активностью нитрат-иона ($a_{\text{NO}_3^-}$) и переменной активностью пикрат-иона. Далее строили зависимость ЭДС от логарифма активности пикрат-иона. Точка пересечения экстраполированных линейных участков данной зависимости соответствовала значению активности пикрат-иона (a_{Pic^-}), используемому для расчета коэффициента селективности по следующему уравнению:

$$K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}} = \frac{a_{\text{Pic}^-}}{a_{\text{NO}_3^-}}. \quad (3)$$

Фоновая концентрация нитрата натрия в ходе измерений составляла 0,1 М. Зависимость ЭДС от логарифма активности основного иона получали двумя способами: в серии приготовленных калибровочных растворов в порядке увеличения активности пикрат-иона (10^{-8} М, $5 \cdot 10^{-8}$ М, 10^{-7} М, $5 \cdot 10^{-7}$ М, 10^{-6} М, $2 \cdot 10^{-6}$ М, $5 \cdot 10^{-6}$ М, 10^{-5} М, 10^{-4} М, 10^{-3} М) либо методом двукратного разбавления 10^{-3} М раствора пикрата натрия, приготовленного на фоне 0,1 М нитрата натрия, фоновым раствором. После каждого измерения ЭДС отбирали половину раствора пипеткой и добавляли равный объем фонового раствора.

Константы ионного обмена основных ионов на посторонние, используемые в расчетах, принимали равными несмещенным коэффициентам селективности, определенными модифицированным методом отдельных растворов [34], значения которых составили $2,8 \cdot 10^{-6}$ для пары пикрат–нитрат и $3,1 \cdot 10^{-5}$ – для пары ТБА⁺–Na⁺.

Теория. В рассматриваемой модели использовались те же основные допущения, что и в известных диффузионных динамических моделях [8, 18], а именно: быстрая кинетика межфазового переноса, благодаря чему в очень тонких контактирующих слоях мембраны и раствора концентрации всех компонентов удовлетворяют условиям локального равновесия; отсутствие ионной ассоциации в фазе мембраны; равенство коэффициентов диффузии основного и постороннего ионов и пренебрежимо малый вклад диффузионного потенциала в ЭДС; равенство коэффициентов активностей всех ионных компонентов в мембранной фазе, что позволяет заменить активности концентрациями (изменением концентраций ионов в объеме раствора в процессе выполнения измерений можно пренебречь).

Существенным отличием рассматриваемой модели от известных динамических диффузионных моделей является то, что в ней используется приближение линейных профилей концентраций ионов в мембране и диффузионном слое исследуемого раствора в любой момент времени, что позволяет получить уравнения, в явном виде описывающие концентрации потенциалопределяющих ионов в контактирующих слоях мембраны и раствора как функции состава мембраны, исследуемого раствора, константы ионного обмена, диффузионных параметров и времени.

При погружении ИСЭ, в мембране которого весь ионообменник находится в форме определяемого иона i , в раствор, содержащий посторонний ион j , на межфазовой границе протекает реакция ионного обмена:



где K_i^j – константа обмена основного иона i на посторонний j ; горизонтальной чертой сверху обозначается принадлежность символа к фазе мембраны.

Константа ионообменного равновесия (4) описывается уравнением:

$$K_i^j = \frac{C'_i \cdot \bar{C}_j}{\bar{C}'_i \cdot C'_j} = \frac{C'_i (\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i)}{\bar{C}'_i \cdot C'_j}, \quad (5)$$

где C' и $\bar{C}'$ – концентрации ионов в поверхностных слоях раствора и мембраны соответственно; $\bar{C}_R^{\text{Tot}}$ – общая концентрация ионообменника в фазе мембраны.

В результате ионообменного процесса концентрация основного иона i в поверхностном слое мембраны уменьшается по сравнению с объемной концентрацией, которая равна общей концентрации ионообменника, а концентрация в приэлектродном слое раствора увеличивается по сравнению с концентрацией в объеме раствора, то есть возникают градиенты концентраций в каждой из фаз, которые в приближении линейного профиля концентраций описываются уравнениями:

$$\text{grad} C_i = \frac{C'_i - C_i}{\delta}, \quad (6)$$

$$\text{grad} \bar{C}_i = \frac{\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i}{\bar{\delta}}, \quad (7)$$

где C_i – концентрация основного иона в объеме раствора, δ и $\bar{\delta}$ – толщины диффузионных слоев в исследуемом растворе и мембране соответственно.

Согласно условию неразрывности потока скорость доставки иона i из объема мембраны к ее поверхности должна соответствовать скорости его отвода из приэлектродного слоя в объем раствора, то есть плотности диффузионных потоков в обеих фазах должны быть равны:

$$D \frac{C'_i - C_i}{\delta} = \bar{D} \frac{\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i}{\bar{\delta}}, \quad (8)$$

где D и $\bar{D}$ – коэффициенты диффузии ионов в диффузионном слое исследуемого раствора и в фазе мембраны соответственно.

Из уравнения (8) следует:

$$C_i - C'_i = q \left(\bar{C}'_i - \bar{C}_R^{\text{Tot}} \right), \quad (9)$$

где q – обобщенный диффузионный параметр, описываемый уравнением (10):

$$q = \frac{\bar{D} \cdot \delta}{D \cdot \bar{\delta}}. \quad (10)$$

Толщина водного диффузионного слоя определяется режимом перемешивания и является постоянной величиной в условиях выполняемого эксперимента, тогда как толщина диффузионного слоя в фазе мембраны изменяется с течением времени согласно уравнению (11) [28]:

$$\bar{\delta} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\bar{D} \cdot t}, \quad (11)$$

где t – промежуток времени с момента погружения ИСЭ в исследуемый раствор.

Схематическое изображение предложенной модели представлено на рис. 1.

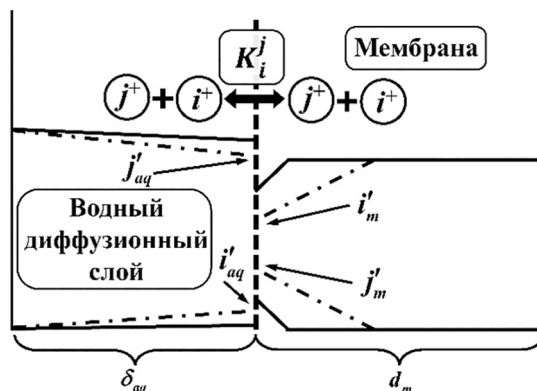


Рис. 1. Схематическое изображение предложенной модели (сплошными линиями показаны концентрационные профили основного и постороннего ионов для момента времени t_1 ; штрихпунктирными – для момента времени t_2 , где $t_2 > t_1$); концентрации на внешней границе водного диффузионного слоя соответствуют концентрациям в объеме раствора

Fig. 1. Schematic representation of the proposed model (solid lines show the concentration profiles of the primary and foreign ions at a time instant t_1 , dash-dotted lines – at a time instant t_2 , where $t_2 > t_1$); the concentrations at the outer boundary of the aqueous diffusion layer correspond to the bulk concentrations

Подставляя уравнение (11) в (10), получаем, что обобщенный диффузионный параметр q является также функцией времени:

$$q = \frac{2\sqrt{D} \cdot \delta}{\pi D \sqrt{t}}. \quad (12)$$

Плотности потоков постороннего иона j в растворе и мембране описываются уравнением (13), которое аналогично уравнению (8), за исключением того, что диффузия идет в противоположном направлении:

$$D \frac{C_j - C'_j}{\delta} = \bar{D} \frac{\bar{C}_j - \bar{C}'_j}{\bar{\delta}}, \quad (13)$$

где $\bar{C}_j$ – концентрация постороннего иона в объеме мембраны.

Для поверхностного слоя мембраны условие электронейтральности описывается уравнением (14):

$$\bar{C}'_j = \bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i. \quad (14)$$

Подставляя уравнение (14) в (13) и принимая во внимание, что концентрация постороннего иона $\bar{C}_j$ в объеме мембраны равна нулю, получаем уравнение, описывающее концентрацию постороннего иона в приэлектродном слое раствора:

$$C'_j = C_j - q \left(\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i \right). \quad (15)$$

Подставляя уравнение (15) в (5), получаем:

$$K_i^j = \frac{C'_i \left(\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i \right)}{C'_i \left[C_j - q \left(\bar{C}_R^{\text{Tot}} - \bar{C}'_i \right) \right]}. \quad (16)$$

Далее, выражая концентрацию определяемого иона в приэлектродном слое C'_i из уравнения (9) и подставляя в уравнение (16), получаем квадратное уравнение относительно концентрации определяемого иона $\bar{C}'_i$ в поверхностном слое мембраны в произвольный момент времени, решение которого дает:

$$\overline{C}_i' = \frac{1}{2q(K_i^j - 1)} \left(A - B - 2q\overline{C}_R^{\text{Tot}} - C_i + \sqrt{A^2 + 2A(C_i + 2C_j - B) + (C_i + B)^2} \right), \quad (17)$$

где $A = qK_i^j \overline{C}_R^{\text{Tot}}$ и $B = C_j K_i^j$, параметр q рассчитывается по уравнению (12).

Подставляя уравнение (17) в (9), получаем уравнение, описывающее концентрацию определяемого иона C_i' в приэлектродном слое раствора в соответствующий момент времени:

$$C_i' = \frac{1}{2(K_i^j - 1)} \left(A + B - C_i + 2C_i K_i^j - \sqrt{A^2 + 2A(C_i + 2C_j - B) + (C_i + B)^2} \right). \quad (18)$$

Уравнения (17) и (18) позволяют рассчитать значения межфазового потенциала в любой момент времени согласно уравнению Нернста для мембранных электродов (19):

$$E_{i+j} = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{C_i' \gamma_i}{C_i} \right), \quad (19)$$

где E^0 выбирали таким образом, чтобы рассчитанный потенциал ИСЭ в исходном растворе определяемого иона совпадал с экспериментальным значением; z_i – зарядовое число определяемого иона; γ_i – коэффициент активности, рассчитываемый из уравнения Дебая–Хюккеля при ионных силах меньше 0,01, а при ионных силах выше 0,01 взятый из экспериментальных данных (для ТБА⁺ из [8] и для пикрата-иона из [18]).

Отклонение потенциала, рассчитанного по уравнению (19), от значения, рассчитанного по уравнению Никольского, основанного на предположении равенства активностей основного и постороннего ионов в приэлектродном слое их активностям в объеме раствора, описывается уравнением:

$$\Delta E = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{C_i' \gamma_i \overline{C}_R^{\text{Tot}}}{C_i' (C_i \gamma_i + K_{i,j}^{\text{Pot}} a_j)}. \quad (20)$$

При проведении математического моделирования использовались следующие значения параметров, соответствующие реальным условиям эксперимента: толщина мембраны – 400 мкм; концентрация ионообменника в мембране – 10^{-2} М; значения коэффициентов диффузии ионов в фазах мембраны и раствора принимались равными $5 \cdot 10^{-12}$ м²/с и $1 \cdot 10^{-9}$ м²/с соответственно; толщина условного слоя в фазе мембраны – 5 мкм; толщина водного диффузионного слоя принималась равной 25 мкм, что соответствует режиму быстрого перемешивания [18].

Результаты и их обсуждение. Динамика изменения потенциала ТБА⁺-СЭ в 0,01 и 0,1 М растворах хлорида натрия представлена на рис. 2. Здесь и на последующих рисунках вертикальные отрезки характеризуют доверительный интервал экспериментально определенных значений. Видно, что при погружении мембраны, в которой ионообменник присутствует в форме ТБА⁺, в раствор, содержащий ионы Na⁺, максимальное значение потенциала наблюдается в первоначальный момент, после чего происходит его постепенное падение.

Это связано с тем, что в начальный момент времени протекание ионообменного процесса на межфазовой границе приводит к резкому увеличению концентрации ионов ТБА⁺ в приэлектродном слое раствора. Далее, по мере расширения диффузионного слоя в мембранной фазе, скорость доставки ионов ТБА⁺ из объема мембраны к поверхности замедляется и, кроме того, постепенно увеличивается концентрация постороннего иона (Na⁺) в поверхностном слое мембраны (рис. 3), что сдвигает равновесие ионообменной реакции влево. Следовательно, концентрация ионов ТБА⁺ в приэлектродном слое раствора постепенно уменьшается, что и приводит к снижению потенциала ТБА⁺-СЭ. Из рис. 2 видно, что результаты прямых расчетов по уравнениям (17)–(19) сильно отличаются от полученных по уравнению Никольского и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

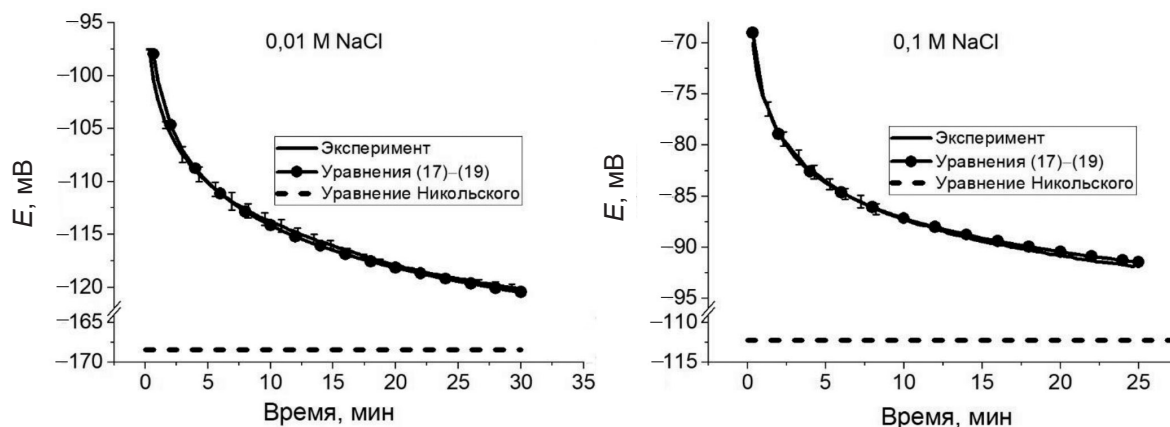


Рис. 2. Экспериментально полученные и рассчитанные по уравнениям (17)–(19) зависимости потенциала $\text{TBA}^+\text{-СЭ}$ в растворах хлорида натрия различной концентрации от времени

Fig. 2. Experimentally obtained and calculated using equations (17)–(19) dependences of the potential of $\text{TBA}^+\text{-SE}$ in sodium chloride solutions of different concentrations on time

На рис. 3 показаны результаты расчетов динамики изменения концентрации ионов TBA^+ в приэлектродном слое раствора и ионов Na^+ в поверхностном слое мембраны, полученные непосредственно из уравнений (14), (17), (18), основанных на допущении линейности концентрационных профилей основного и постороннего ионов в фазе мембраны, и методом численного моделирования в рамках ЭОДМ, свободной от указанного допущения. Видно, что полученные результаты хорошо согласуются друг с другом.

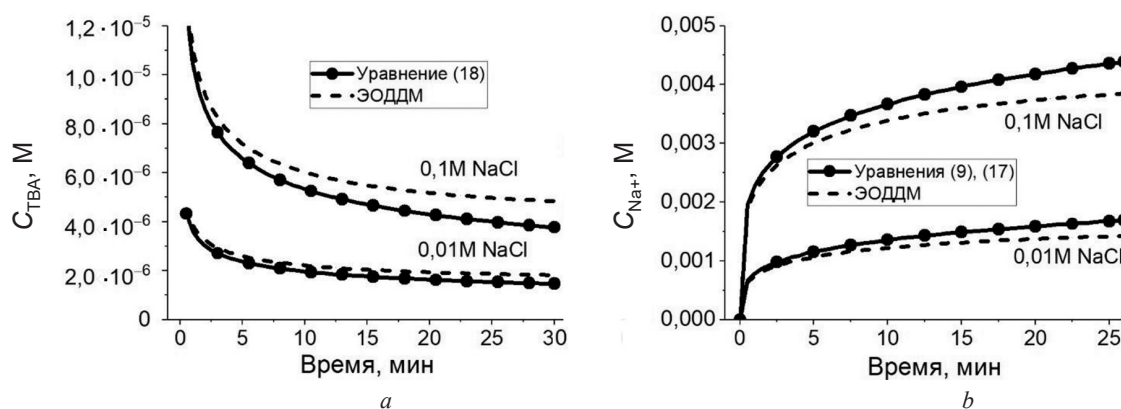


Рис. 3. Рассчитанное изменение концентрации ионов TBA^+ в приэлектродном слое раствора (a) и ионов Na^+ в поверхностном слое мембраны (b)

Fig. 3. Calculated change in the concentration of TBA^+ ions in the near-electrode layer of the solution (a) and Na^+ ions in the surface layer of the membrane (b)

Прогностическая способность предложенной модели также продемонстрирована на примере описания отклика пикрат-СЭ при определении коэффициентов селективности рекомендуемыми ИЮПАК-методами: методом отдельных растворов в варианте равных активностей, методом двух растворов, методом фиксированного влияния постороннего иона [35, 36].

Экспериментальные данные по динамике изменения потенциала пикрат-СЭ в растворах нитрат-ионов, полученные в процессе определения коэффициентов селективности методом отдельных растворов, которые сопоставлены с рассчитанными по уравнениям (17)–(19), приведены на рис. 4. Видно, что данные расчетов хорошо согласуются с экспериментальными, что позволяет осуществлять априорную оценку влияния условий определения на значения коэффициентов селективности. Полученные результаты приведены в табл. 1.

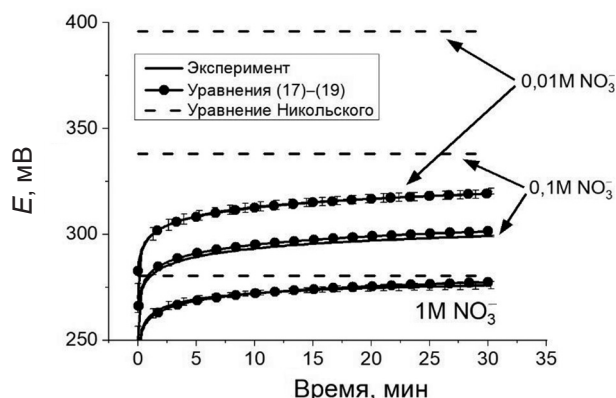


Рис. 4. Изменение потенциала пикрат-СЭ в растворах NaNO_3 различной концентрации во времени при определении коэффициентов селективности методом отдельных растворов

Fig. 4. Change in the picrate-SE potential in NaNO_3 solutions of different concentrations over time when determining the selectivity coefficients using the separate solution method

Таблица 1. Сравнение коэффициентов селективности ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$), экспериментально полученных методом отдельных растворов, с рассчитанными по уравнениям (1), (17)–(19) и в рамках ЭОДМ в различные моменты времени

Table 1. Comparison of selectivity coefficients ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$), experimentally obtained by the method of separate solutions with those calculated using equations (1), (17)–(19) and within the framework of EODM at different instants of time

$C_{\text{Pic}^-}, \text{M}$	$C_{\text{NO}_3^-}, \text{M}$	Время, мин	Эксперимент	ЭОДМ	Уравнения (1), (17)–(19)
0,001	0,01	2,3	$-3,96 \pm 0,04$	-4,01	-3,98
		10,2	$-4,11 \pm 0,03$	-4,15	-4,14
	0,1	2,3	$-4,49 \pm 0,02$	-4,49	-4,53
		10,2	$-4,64 \pm 0,02$	-4,63	-4,69
	1	2,3	$-4,93 \pm 0,02$	-4,92	-4,93
		10,2	$-5,05 \pm 0,04$	-5,05	-5,06

Из табл. 1 видно, что результаты непосредственной априорной оценки коэффициентов селективности с использованием полученных уравнений хорошо согласуются как с экспериментальными данными, так и с результатами численного моделирования в рамках ЭОДМ, позволяя количественно предсказывать динамику изменения потенциала и экспериментально определяемых коэффициентов селективности от времени измерения и концентрации нитрат-ионов в растворе.

На рис. 5 сопоставлены экспериментальные данные по динамике изменения потенциала пикрат-СЭ в растворах нитрат-иона при определении коэффициента селективности методом двух растворов. Видно, что в растворе пикрат-иона (первые 3 мин эксперимента) потенциал не зависит от времени. Далее при погружении электрода в смешанный раствор, содержащий высокую концентрацию нитрат-иона, потенциал резко уменьшается, что обусловлено увеличением концентрации пикрат-иона в приэлектродном слое раствора в результате ионообменной реакции, после чего наблюдается та же картина, что и при определении коэффициентов селективности методом отдельных растворов: потенциал начинает расти, что вызвано отводом избыточной концентрации пикрат-ионов из приэлектродного слоя в глубину объема раствора и постепенным уменьшением интенсивности ионообменного процесса в связи с накоплением в поверхностном слое мембраны нитрат-ионов и расширением диффузионного слоя в мембранной фазе.

Данные, приведенные в табл. 2, иллюстрируют влияние условий выполнения измерений (времени с момента погружения электрода в смешанный раствор до регистрации потенциала и концентрации постороннего иона в смешанном растворе) на значения коэффициентов селективности.

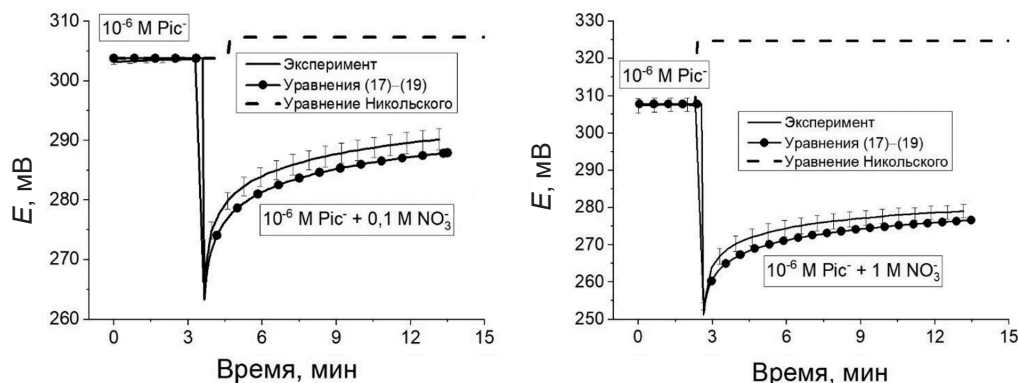


Рис. 5. Изменение потенциала пикрат-СЭ в растворах NaNO_3 различной концентрации во времени при определении коэффициентов селективности методом двух растворов

Fig. 5. Change in the picrate-SE potential in NaNO_3 solutions of different concentrations over time when determining the selectivity coefficients using the two-solution method

Таблица 2. Сравнение значений коэффициентов селективности ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$), экспериментально полученных методом двух растворов, с рассчитанными в рамках предложенной модели и ЭОДМ в различные моменты времени

Table 2. Comparison of experimentally obtained values of selectivity coefficients ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$) by the two-solution method with those calculated within the framework of the proposed model and EODM at different instants of time

$C_{\text{NO}_3^-}, \text{M}$	Время, мин	Эксперимент	ЭОДМ	Уравнения (2), (17)–(19)
0,1	2,30	$-4,69 \pm 0,04$	-4,55	-4,60
	10,20	$-4,87 \pm 0,05$	-4,72	-4,78
0,25	2,30	$-4,82 \pm 0,06$	-4,71	-4,74
	10,20	$-4,98 \pm 0,05$	-4,86	-4,90
0,5	2,30	$-4,89 \pm 0,02$	-4,82	-4,84
	10,20	$-5,03 \pm 0,03$	-4,96	-4,99
1	2,30	$-5,02 \pm 0,01$	-4,94	-4,95
	10,20	$-5,15 \pm 0,01$	-5,07	-5,09

Из табл. 2 следует, что результаты расчетов, выполненных в рамках предложенной модели, адекватно отражают основные закономерности влияния условий определения на значения коэффициентов селективности (уменьшение коэффициентов селективности с увеличением времени измерения и с повышением концентрации постороннего иона) и хорошо согласуются как с экспериментальными данными, так и с результатами численного моделирования, полученными в рамках ЭОДМ.

Относительным недостатком предложенной модели является невозможность учета «эффекта памяти» ИСЭ, когда электрод до начала конкретного измерения уже находился в растворах, содержащих посторонний ион, в связи с чем ионообменник в мембране оказывается частично переведенным в форму постороннего иона еще до погружения в очередной исследуемый раствор. Такая ситуация, в частности, реализуется при определении коэффициентов селективности методом фиксированного влияния постороннего иона, когда концентрация основного иона изменяется сверху вниз (в варианте последовательного разбавления фоновым раствором постороннего иона постоянной концентрации) либо снизу вверх (в варианте серии градуировочных растворов основного иона, приготовленных на постоянном фоне постороннего).

На рис. 6 и в табл. 3 представлены соответствующие экспериментальные данные, которые получены при определении коэффициентов селективности пикрат-СЭ относительно нитрата и сопоставлены с результатами расчетов, выполненных в рамках ЭОДМ и предложенной модели.

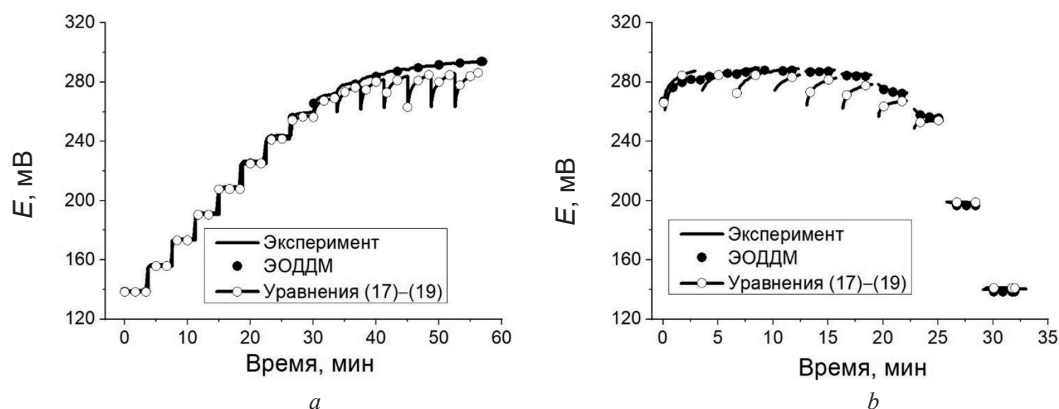


Рис. 6. Изменение потенциала пикрат-СЭ при определении коэффициентов селективности методом фиксированного влияния постороннего иона в случае двукратного разбавления начального 10^{-3} М раствора пикрата 0,1 М раствором нитрата (а) и в серии калибровочных растворов от 10^{-8} М до 10^{-3} М пикрата на фоне 0,1 М нитрата (б)

Fig. 6. Change in the picrate-SE potential when determining the selectivity coefficients using the fixed interference method in the case of double dilution of the initial 10^{-3} M picrate solution with a 0,1 M nitrate solution (a) and in a series of calibration solutions from 10^{-8} M to 10^{-3} M picrate against the background of 0,1 M nitrate (b)

Из рис. 6 следует, что в растворах с низкими концентрациями пикрата как в варианте двукратного разбавления, так и в варианте серии градуировочных растворов наблюдается некоторое несоответствие экспериментальных данных с результатами расчетов по уравнениям (17)–(19), которые дают ложное снижение потенциала в начальные моменты каждого цикла и его последующий рост. Наблюдаемое несоответствие обусловлено тем, что расчеты по уравнениям (17), (18) предполагают, что в начальный момент времени ионообменник на 100 % переведен в форму пикрата, поэтому при контакте с раствором, содержащим высокую фоновую концентрацию нитрат-иона, концентрация пикрата в приэлектродном слое раствора должна резко возрастать в результате ионного обмена, что приведет к снижению потенциала. Однако реально с учетом предыстории электрода ионообменник в поверхностном слое мембраны в значительной степени переведен в нитратную форму на предыдущих этапах измерений, поэтому при погружении электрода в очередной раствор равновесие ионного обмена сдвигается влево и падение потенциала не наблюдается. Таким образом, в данном случае предложенные уравнения не позволяют отследить динамику изменения потенциала. Однако в реальных условиях эксперимента время с момента погружения электрода в раствор до регистрации потенциала обычно составляет не менее 3 мин, поэтому к моменту снятия показаний прибора отмеченное несоответствие почти полностью нивелируется и значения коэффициентов селективности, рассчитанные с использованием уравнений (3), (17)–(19), хорошо согласуются как с экспериментально определенными значениями, так и с рассчитанными в рамках ЭОДДМ (табл. 3).

Таблица 3. Сравнение значений коэффициентов селективности ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$), экспериментально полученных методом фиксированного влияния постороннего иона с рассчитанными в рамках предложенной модели и ЭОДДМ

Table 3. Comparison of experimentally obtained values of selectivity coefficients ($\lg K_{\text{Pic}^-, \text{NO}_3^-}^{\text{Pot}}$) using the fixed interference method with those calculated within the framework of the proposed model and EODDM

Наименование метода	Время, мин	Эксперимент	ЭОДДМ	Уравнения (3), (17)–(19)
Метод двукратного разбавления	2,30	$-4,62 \pm 0,06$	-4,65	-4,53
Метод градуировочных растворов	2,30	$-4,53 \pm 0,01$	-4,52	-4,57

Закключение. Полученные уравнения в явном виде описывают изменение концентраций потенциалопределяющего иона в контактирующих слоях кондиционированной ионообменной мембраны, в которой все обменные центры первоначально заняты определяемыми ионами, и раствора, содержащего определяемый и посторонний ионы, как функций константы ионного обмена, кон-

центрации ионообменника в мембране, концентраций обоих ионов в растворе, коэффициентов диффузии в обеих фазах и времени. Это позволяет напрямую оценить отклонение потенциала ИСЭ как в растворах постороннего иона, так и в смешанных растворах, содержащих посторонний ион наряду с определяемым, от значения, рассчитанного по уравнению Никольского, не прибегая к довольно сложной и времязатратной процедуре численного моделирования. Поскольку указанные отклонения могут достигать порядка 50 мВ и более, их необходимо учитывать при оценке возможности практического применения электрода в конкретных условиях. Высокая прогностическая способность прямого расчета по уравнениям (17)–(20) подтверждена согласием с экспериментальными данными, что, учитывая простоту рассмотренного подхода по сравнению с процедурой численного моделирования, позволяет рекомендовать его для априорной оценки влияния условий эксперимента, в том числе времени с момента погружения электрода в раствор до регистрации потенциала на отклик предварительно кондиционированных ИСЭ. В ситуациях, в которых проявляется эффект памяти электрода, обусловленный частичным переводом ионообменника в форму постороннего иона на предыдущих этапах работы, рассмотренный подход также позволяет удовлетворительно прогнозировать значения потенциала ИСЭ, достигаемые через несколько минут после погружения электрода в исследуемый раствор, хотя, в отличие от методов численного моделирования, и не позволяет предсказать динамику изменения отклика электрода в начальные моменты времени.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Химические процессы и технологии» (НИР 2.1.01.04).

Acknowledgments. The authors thank the “Chemical processes and technologies no. 2.1.01.04” State research program.

Список использованных источников

1. Никольский, Б. П. Теория стеклянного электрода / Б. П. Никольский // Журнал физической химии. – 1937. – Т. X, вып. 3. – С. 495–503.
2. Morf, W. E. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures / W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – Vol. 602, № 1. – P. 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.025>
3. Egorov, V. V. Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii // Analytica Chimica Acta. – 2018. – Vol. 1043. – P. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.08.043>
4. Egorov, V. V. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: Ways for reducing the interference / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – Vol. 847. – Art. 113234. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113234>
5. Lewenstam, A. Application of Nernst-Planck and Poisson equations for interpretation of liquid-junction and membrane potentials in real-time and space domains / A. Lewenstam, T. Sokalski // Electrochemistry Communications. – 2001. – Vol. 3, № 3. – P. 107–112. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00110-2)
6. Bobacka, J. Potentiometric ion sensors / J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108, № 2. – P. 329–351. <https://doi.org/10.1021/cr068100w>
7. Morf, W. E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions / W. E. Morf // Analytical Chemistry. – 1983. – Vol. 55, № 7. – P. 1165–1168. <https://doi.org/10.1021/ac00258a042>
8. Egorov, V. V. A simple dynamic diffusion model of the response of highly selective electrodes: the effect of simulation parameters and boundary conditions on the results of calculations / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii, E. A. Zdrachek // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54, № 4. – P. 381–390. <https://doi.org/10.1134/S1023193518040031>
9. Novakovskii, A. D. Lipophilicity criteria for ionic components used in liquid-junction-free reference electrodes / A. D. Novakovskii, V. V. Egorov, D. V. Korostik // Analytical Chemistry. – 2025. – Vol. 97, № 12. – P. 6382–6390. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c04156>
10. Mathison, S. Effect of transmembrane electrolyte diffusion on the detection limit of carrier-based potentiometric ion sensors / S. Mathison, E. Bakker // Analytical Chemistry. – 1998. – Vol. 70, № 2. – P. 303–309. <https://doi.org/10.1021/ac970690y>
11. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes / T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 119, № 46. – P. 11347–11348. <https://doi.org/10.1021/ja972932h>
12. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion fluxes / T. Sokalski, T. Zwickl, E. Bakker [et al.] // Analytical Chemistry. – 1999. – Vol. 71, № 6. – P. 1204–1209. <https://doi.org/10.1021/ac980944v>
13. Morf, W. E. Memory effects of ion-selective electrodes: Theory and computer simulation of the time-dependent potential response to multiple sample changes / W. E. Morf, E. Pretsch, N. F. de Rooij // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 633, № 1. – P. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.05.004>

14. Hulanicki, A. Model for treatment of selectivity coefficients for solid-state ion-selective electrodes / A. Hulanicki, A. Lewenstam // *Analytical Chemistry*. – 1981. – Vol. 53, № 9. – P. 1401–1405. <https://doi.org/10.1021/ac00232a024>
15. Time-dependent phenomena in the potential response of ion-selective electrodes treated by the Nernst-Planck-Poisson model. 1. Intramembrane processes and selectivity / P. Lingenfelter, I. Bedlechowicz-Sliwakowska, T. Sokalski [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2006. – Vol. 78, № 19. – P. 6783–6791. <https://doi.org/10.1021/ac060264p>
16. Morf, W. E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions / W. E. Morf // *Analytical Chemistry*. – 1983. – Vol. 55, № 7. – P. 1165–1168. <https://doi.org/10.1021/ac00258a042>
17. Bakker, E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation / E. Bakker // *Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 86, № 16. – P. 8021–8024. <https://doi.org/10.1021/ac502638s>
18. Egorov, V. V. An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii, E. A. Zdrachek // *Analytical Chemistry*. – 2018. – Vol. 90, № 2. – P. 1309–1316. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04134>
19. Potentiometry at trace levels in confined samples: ion-selective electrodes with subfemtomole detection limits / A. Malon, T. Vigassy, E. Bakker [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, № 25. – P. 8154–8155. <https://doi.org/10.1021/ja0625780>
20. Bakker, E. Potentiometric sensors for trace-level analysis / E. Bakker, E. Pretsch // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 24, № 3. – P. 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.01.003>
21. Bakker, E. Modern potentiometry / E. Bakker, E. Pretsch // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46, № 30. – P. 5660–5668. <https://doi.org/10.1002/anie.200605068>
22. Bakker, E. The phase-boundary potential model / E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch // *Talanta*. – 2004. – Vol. 63, № 1. – P. 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.006>
23. Effect of ion transport on the potential response of ionophore-based membrane electrodes: a theoretical approach / W. E. Morf, M. Badertscher, T. Zwickl [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103, № 51. – P. 11346–11356. <https://doi.org/10.1021/jp9926443>
24. Radu, A. Dynamic diffusion model for tracing the real-time potential response of polymeric membrane ion-selective electrodes / A. Radu, A. J. Meir, E. Bakker // *Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 76, № 21. – P. 6402–6409. <https://doi.org/10.1021/ac049348t>
25. Comparison of different approaches to the description of the detection limit of ion-selective electrodes / J. J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55, № 22. – P. 6836–6848. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.083>
26. Modeling non equilibrium potentiometry to understand and control selectivity and detection limit / A. Lewenstam, T. Sokalski, J. Jasielec [et al.] // *ECS Transactions*. – 2009. – Vol. 19, № 6. – P. 219–224. <https://doi.org/10.1149/1.3118555>
27. Neutral-carrier ion-selective electrodes assessed by the Nernst-Planck-Poisson model / J. J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, № 17. – P. 8665–8672. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00065>
28. Morf, W. E. The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport / W. E. Morf. – New York : Elsevier, 1981. – 433 p.
29. Hulanicki, A. Some properties of ion-selective electrodes based on poly (vinyl chloride) membranes with liquid-ion-exchanger / A. Hulanicki, R. Lewandowski // *Chemia Analityczna*. – 1974. – Vol. 19. – P. 53–61.
30. Vigassy, T. Rotating ion-selective membrane electrodes for trace-level measurements / T. Vigassy, R. E. Gyurcsányi, E. Pretsch // *Electroanalysis*. – 2003. – Vol. 15, № 15–16. – P. 1270–1275. <https://doi.org/10.1002/elan.200302818>
31. Egorov, V. V. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4, № 1. – P. 1617–1622. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02926>
32. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibria-triggered model / V. V. Egorov, A. D. Novakovskii, F. A. Salih [et al.] // *Electroanalysis*. – 2020. – Vol. 32, № 4. – P. 674–682. <https://doi.org/10.1002/elan.201900647>
33. Ion exchanger-based electrodes for determination of highly lipophilic physiologically active amines: Peculiarities of functioning and ways for improving analytical characteristics / F. A. Salih, A. D. Novakovskii, V. A. Zakhvitsevich [et al.] // *Electroanalysis*. – 2024. – Vol. 36, № 7. – Art. e202300416. <https://doi.org/10.1002/elan.202300416>
34. Bakker, E. Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes / E. Bakker // *Analytical Chemistry*. – 1997. – Vol. 69, № 6. – P. 1061–1069. <https://doi.org/10.1021/ac960891m>
35. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes / Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 2000. – Vol. 72, № 10. – P. 1851–2082. <https://doi.org/10.1351/pac200072101851>
36. Umezawa, Y. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting values / Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato // *Pure and Applied Chemistry*. – 1995. – Vol. 67, № 3. – P. 507–518. <https://doi.org/10.1351/PAC199567030507>

References

1. Nikol'skii B. P. Glass Electrode Theory. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1937, vol. 3, pp. 495–503 (in Russian).

2. Morf W. E., Pretsch E., de Rooji N. F. Computer simulation of ion-selective membrane electrodes and related systems by finite-difference procedures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, vol. 602, iss. 1, pp. 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.025>
3. Egorov V. V., Novakovskii A. D. Application of the interface equilibria-triggered dynamic diffusion model of the boundary potential for the numerical simulation of neutral carrier-based ion-selective electrodes response. *Analytica Chimica Acta*, 2018, vol. 1043, pp. 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.08.043>
4. Egorov V. V., Novakovskii A. D. On the possibilities of potentiometric analysis in presence of small concentrations of highly interfering foreign ions: Ways for reducing the interference. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, vol. 847, art. 113234. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113234>
5. Lewenstam A., Sokalski T. Application of Nernst-Planck and Poisson equations for interpretation of liquid-junction and membrane potentials in real-time and space domains. *Electrochemistry Communications*, 2001, vol. 3, iss. 3, pp. 107–112. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00110-2)
6. Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. Potentiometric ion sensors. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 2, pp. 329–351. <https://doi.org/10.1021/cr068100w>
7. Morf W. E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions. *Analytical Chemistry*, 1983, vol. 55, no. 7, pp. 1165–1168. <https://doi.org/10.1021/ac00258a042>
8. Egorov V. V., Novakovskii A. D.; Zdrachek E. A. A simple dynamic diffusion model of the response of highly selective electrodes: the effect of simulation parameters and boundary conditions on the results of calculations. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 381–390. <https://doi.org/10.1134/S1023193518040031>
9. Novakovskii A. D., Egorov V. V., Korostik D. V. Lipophilicity criteria for ionic components used in liquid-junction-free reference electrodes. *Analytical Chemistry*, 2025, vol. 97, iss. 12, pp. 6382–6390. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c04156>
10. Mathison S., Bakker E. Effect of transmembrane electrolyte diffusion on the detection limit of carrier-based potentiometric ion sensors. *Analytical Chemistry*, 1998, vol. 70, no. 2, pp. 303–309. <https://doi.org/10.1021/ac970690y>
11. Sokalski T., Ceresa A., Zwickl T., Pretsch E. Large improvement of the lower detection limit of ion-selective polymer membrane electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, vol. 119, iss. 46, pp. 11347–11348. <https://doi.org/10.1021/ja972932h>
12. Sokalski T., Zwickl T., Bakker E., Pretsch E. Lowering the detection limit of solvent polymeric ion-selective membrane electrodes. 1. Modeling the influence of steady-state ion. *Analytical Chemistry*, 1999, vol. 71, iss. 6, pp. 1204–1209. <https://doi.org/10.1021/ac980944v>
13. Morf W. E., Pretsch E., de Rooji N. F. Memory effects of ion-selective electrodes: Theory and computer simulation of the time-dependent potential response to multiple sample changes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, vol. 633, iss. 1, pp. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.05.004>
14. Hulanicki A., Lewenstam A. Model for treatment of selectivity coefficients for solid-state ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 1981, vol. 53, iss. 9, pp. 1401–1405. <https://doi.org/10.1021/ac00232a024>
15. Lingenfelter P., Bedlechowicz-Sliwakowska I., Sokalski T., Maj-Zurawska M., Lewenstam A. Time-dependent phenomena in the potential response of ion-selective electrodes treated by the Nernst-Planck-Poisson model. 1. Intramembrane processes and selectivity. *Analytical Chemistry*, 2006, vol. 78, iss. 19, pp. 6783–6791. <https://doi.org/10.1021/ac060264p>
16. Morf W. E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions. *Analytical Chemistry*, 1983, vol. 55, iss. 7, pp. 1165–1168. <https://doi.org/10.1021/ac00258a042>
17. Bakker E. Evaluation of Egorov's improved separate solution method for determination of low selectivity coefficients by numerical simulation. *Analytical Chemistry*, 2014, vol. 86, iss. 16, pp. 8021–8024. <https://doi.org/10.1021/ac502638s>
18. Egorov V. V., Novakovskii A. D.; Zdrachek E. A. An interface equilibria-triggered time-dependent diffusion model of the boundary potential and its application for the numerical simulation of the ion-selective electrode response in real systems. *Analytical Chemistry*, 2018, vol. 90, iss. 2, pp. 1309–1316. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04134>
19. Malon A., Vigassy T., Bakker E., Pretsch E. Potentiometry at trace levels in confined samples: ion-selective electrodes with subfemtomole detection limits. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, iss. 25, pp. 8154–8155. <https://doi.org/10.1021/ja0625780>
20. Bakker E., Pretsch E. Potentiometric sensors for trace-level analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2005, vol. 24, iss. 3, pp. 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.01.003>
21. Bakker E., Pretsch E. Modern potentiometry. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, iss. 30, pp. 5660–5668. <https://doi.org/10.1002/anie.200605068>
22. Bakker E., Buhlmann P., Pretsch E. The phase-boundary potential model. *Talanta*, 2004, vol. 63, iss. 1, pp. 3–20. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.006>
23. Morf W. E., Badertscher M., Zwickl T., de Rooji N. F., Pretsch E. Effect of ion transport on the potential response of ionophore-based membrane electrodes: a theoretical approach. *The Journal of Physical Chemistry*, 1999, vol. 103, iss. 51, pp. 11346–11356. <https://doi.org/10.1021/jp9926443>
24. Radu A., Meir A. J., Bakker E. Dynamic diffusion model for tracing the real-time potential response of polymeric membrane ion-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 2004, vol. 76, iss. 21, pp. 6402–6409. <https://doi.org/10.1021/ac049348t>
25. Jasielec J. J., Sokalski T., Filipek R., Lewenstam A. Comparison of different approaches to the description of the detection limit of ion-selective electrodes. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 6836–6848. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.083>
26. Lewenstam A., Sokalski T., Jasielec J. J., Kucza W., Filipek R., Wierzbna B., Danielewski M. Modeling non equilibrium potentiometry to understand and control selectivity and detection limit. *ECS Transactions*, 2009, vol. 19, no. 6, pp. 219–224. <https://doi.org/10.1149/1.3118555>

27. Jasielec J. J., Sokalski T., Filipek R., Lewenstam A. Neutral-carrier ion-selective electrodes assessed by the Nernst-Planck-Poisson model. *Analytical Chemistry*, 2015, vol. 87, iss. 17, pp. 8665–8672. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b00065>
28. Morf W. E. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. New York : Elsevier, 1981. 433 p.
29. Hulanicki A., Lewenstam A. Some properties of ion-selective electrodes based on poly (vinyl chloride) membranes with liquid-ion-exchanger. *Chemia Analityczna*, 1974, vol. 19, pp. 53–61.
30. Vigassy T., Gyurcsányi R. E., Pretsch E. Rotating ion-selective membrane electrodes for trace-level measurements. *Electroanalysis*, 2003, vol. 15, iss. 15–16, pp. 1270–1275. <https://doi.org/10.1002/elan.200302818>
31. Egorov V. V., Novakovskii A. D. Overcoming of one more pitfall in boundary element calculations with computer simulations of ion-selective electrode response. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, iss. 1, pp. 1617–1622. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02926>
32. Egorov V. V., Novakovskii A. D., Faisal A. S., Semenov A. V., Akayeu Y. B. Description of the effects of non-ion-exchange extraction and intra-membrane interactions on the ion-selective electrodes response within the interface equilibrium-triggered model. *Electroanalysis*, 2020, vol. 32, iss. 4, pp. 674–682. <https://doi.org/10.1002/elan.201900647>
33. Faisal A. S., Novakovskii A. D., Zakhvitseich V. A., Egorov V. V. Ion exchanger-based electrodes for determination of highly lipophilic physiologically active amines: Peculiarities of functioning and ways for improving analytical characteristics. *Electroanalysis*, 2024, vol. 36, iss. 7, art. e202300416. <https://doi.org/10.1002/elan.202300416>
34. Bakker E. Determination of unbiased selectivity coefficients of neutral carrier-based cation-selective electrodes. *Analytical Chemistry*, 1997, vol. 69, iss. 6, pp. 1061–1069. <https://doi.org/10.1021/ac960891m>
35. Umezawa Y., Buhlmann P., Umezawa K., Tohda K., Amemiya S. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, vol. 72, iss. 10, pp. 1851–2082. <https://doi.org/10.1351/pac200072101851>
36. Umezawa Y., Umezawa K., Sato H. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting values. *Pure and Applied Chemistry*, 1995, vol. 67, iss. 3, pp. 507–518. <https://doi.org/10.1351/PAC199567030507>

Информация об авторах

Новиковский Андрей Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: navakouski@bsu.by

Егоров Владимир Владимирович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: egorvv@bsu.by

Information about the authors

Novakovskii Andrei D. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: navakouski@bsu.by

Egorov Vladimir V. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Chief Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: egorvv@bsu.by

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

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 615.332:615.276
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-215-221>

Поступила в редакцию 29.10.2025
Received 29.10.2025

E. A. Dikusar, E. N. Margun, V. I. Potkin

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

**ANTIVIRAL ACTIVITY OF ADAMANTANE-CONTAINING NITROGEN
HETEROCYCLES AND RESULTS OF QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS**

Annotation. The antiviral activity of 17 adamantane containing nitrogenous heterocyclic compounds against the vaccinia virus in Vero cell culture was studied and the data obtained were compared with the results of ab initio quantum chemical calculations using the DFT method (density functional theory). By analyzing the calculated descriptors of the studied molecules, namely, the energy differences of the frontier molecular orbitals and dipole moments, as well as their antiviral activity data, a convenient method for pre-screening the least active compounds has been developed, which allows for the optimization of the search process for new biologically active substances.

Keywords: antiviral activity, adamantane-containing nitrogen heterocycles, quantum chemical calculations, density functional theory, frontier molecular orbitals, Fukui method, selectivity index

For citation. Dikusar E. A., Margun E. N., Potkin V. I. Antiviral activity of adamantane-containing nitrogen heterocycles and results of quantum chemical calculations. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 215–221. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-215-221>

Е. А. Дикусар, Е. Н. Маргун, В. И. Поткин

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

**ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ СОДЕРЖАЩИХ АДАМАНТАН
АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ И РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Аннотация. Изучена противовирусная активность 17 содержащих адамантан азотистых гетероциклических соединений в отношении вируса осповакцины в культуре клеток *Vero* и проведено сопоставление полученных данных с результатами квантово-химических расчетов *ab initio* методом DFT (теории функционала плотности, англ. *density functional theory*). Методом анализа расчетных дескрипторов исследованных молекул, а именно разности энергий граничных орбиталей и дипольных моментов, а также данных их противовирусной активности разработан удобный способ предварительной выбраковки наименее активных соединений, что позволяет оптимизировать процесс поиска новых биологически активных веществ.

Ключевые слова: противовирусная активность, азотистые содержащие адамантан гетероциклы, квантово-химические расчеты, теория функционала плотности, граничные молекулярные орбитали, метод Фукуи, индекс селективности

Для цитирования. Дикусар, Е. А. Противовирусная активность содержащих адамантан азотистых гетероциклов и результаты квантово-химических расчетов / Е. А. Дикусар, Е. Н. Маргун, В. И. Поткин // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 215–221. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-215-221>

Introduction. An important task in pharmaceutical chemistry is the improvement and development of new, effective antiviral drugs, due to the ability of viruses to undergo structural changes resulting from various mutations, leading to the development of resistance to the drugs used. One of the most common ways to search for new drugs is the chemical modification of compounds with known biological activity, namely the study of ways to “reanimate” the activity of compounds that have lost their antiviral properties [1–5]. Adamantane fragments, when introduced into the structure of known pharmacophores, improve the pharmacokinetic properties of modified compounds, often enhancing their biological acti-

vity [6, 7]. In work [5], a synthesis of a number of aromatic amides based on 1- and 2-aminoadamantanes was carried out, most of which showed significant activity against the cowpox virus in combination with much lower toxicity. The tetrazole derivatives of adamantane obtained in [7] showed high activity against the influenza virus *A/Puerto-Rico/8/34* sensitive to rimantadine. In our previous work, we described the condensation of rimantadine with various substituted hydroxybenzaldehydes, esters and ethers based on them, as well as 1,2-azole-3-carbaldehydes, the production of azomethines based on them, whose subsequent reduction yielded various adamantane derivatives; further acylation of these derivatives containing active amino and hydroxyl groups yielded compounds containing two 1,2-azole fragments in one molecule [8].

Main part. The aim of this work is to search for correlation dependencies between experimentally obtained data on the antiviral activity of a series of adamantane-containing nitrogen heterocyclic compounds **1–17**, described in work [8], and some molecular parameters (descriptors) of these compounds, calculated using quantum chemical methods. The use of this type of correlation dependence allows for the selection and elimination of the least promising compounds even at the stage of quantum chemical modeling, which should lead to significant savings in laboratory materials and culture media and reduce the labor costs of medical and biological personnel. The determination of the antiviral activity of the studied compounds **1–17** was carried out at the Federal Budgetary Institution of Science “State Research Center of Virology and Biotechnology “Vector” of the Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing” (Koltsovo village, Novosibirsk region, Russia) and the obtained data were published in work [9] (Table 1). Quantum-chemical modeling of adamantane-containing nitrogen heterocyclic compounds **1–17** by the *ab initio* DFT method was carried out using the B3LYP/1/MIDI level of theory, the GAMESS software package [10] and the MIDI basis set [11] (Table 2).

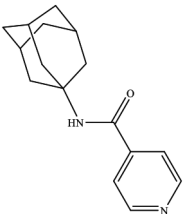
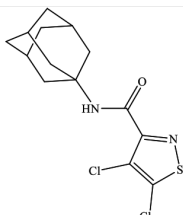
By analyzing the difference in energies of the HOMO and LUMO using the method developed by K. Fukui [12, 13] (formula 1), the values (ΔF , eV) were calculated (Table 2):

$$\Delta F = |E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}|. \quad (1)$$

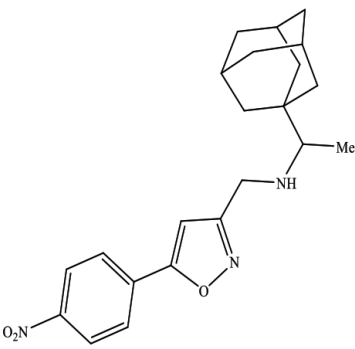
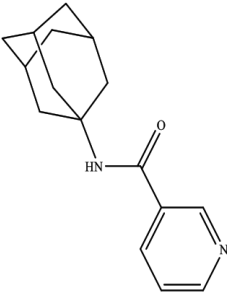
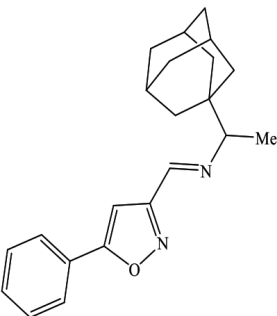
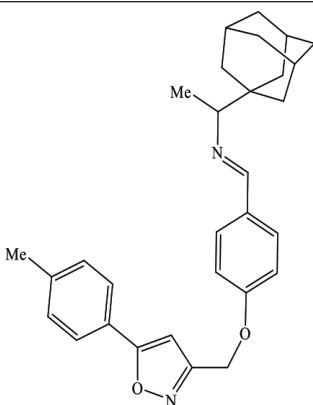
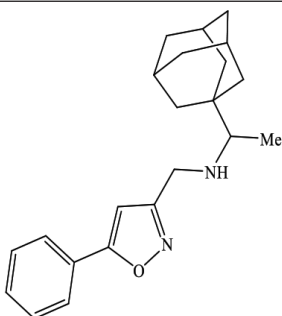
The value (ΔF) shows that the smaller its value, the less energy is required for the transition of one electron from the HOMO to the LUMO, and, consequently, the transition of the molecule to an excited state. The value (ΔF) in a number of cases agrees well with experimental data obtained for a series of compounds with similar chemical structures [14, 15]. At the same time, the higher the value of the dipole moment (D), the more biologically active the given compound is [14, 15]. To illustrate the relationship between the experimentally obtained data on the antiviral activity of adamantane-containing nitrogen heterocyclic compounds **1–17** (Table 1) and some calculated parameters of the molecules, the index (I) was used, calculated using formula 2:

$$I = \Delta F/D. \quad (2)$$

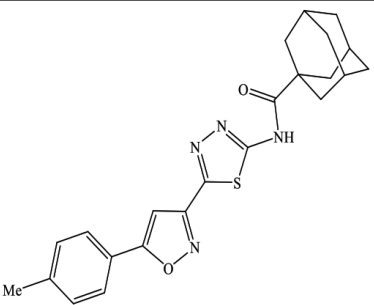
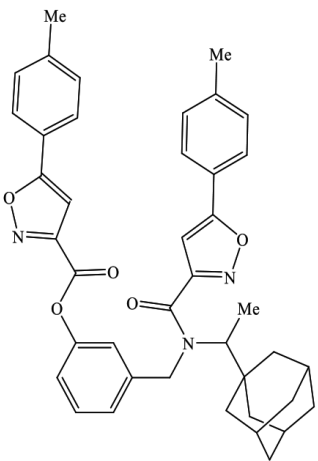
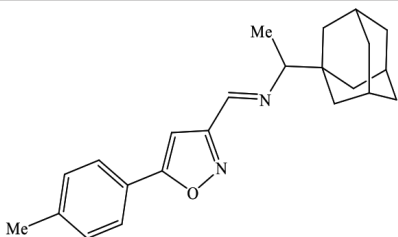
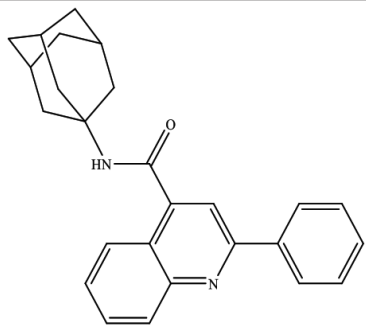
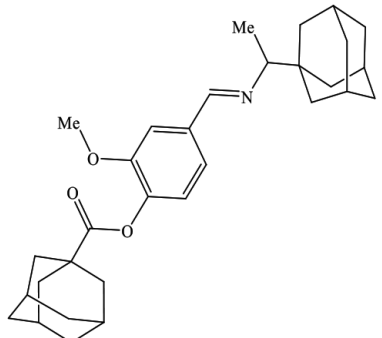
Table 1. Toxicity (CC_{50}), activity (IC_{50}), selectivity index (SI) and index (I) of nitrogenous heterocyclic compounds **1–17**

No	Structure and name	CTD ₅₀ , mg/ml (μM)		EC ₅₀ , mg/ml (μM)	SI
1		<i>N</i> -(3 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-Adamantane-1-ilisonico-tinamide	> 100 (> 390)	0.891 (3.476)	> 112.23
2		<i>N</i> -(3 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,7 <i>S</i>)-Adamantan-1-yl-4,5-dichloroisothiazole-3-carboxamide	25.905 (78.201)	0.991 (2.992)	25.22

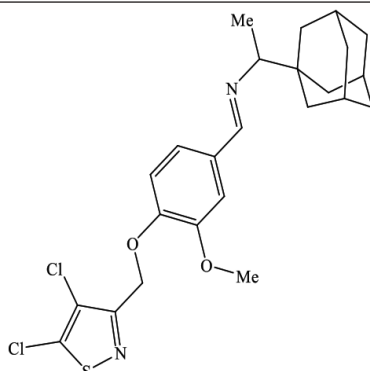
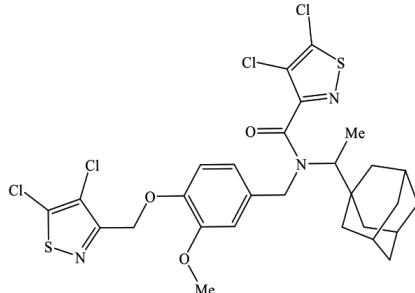
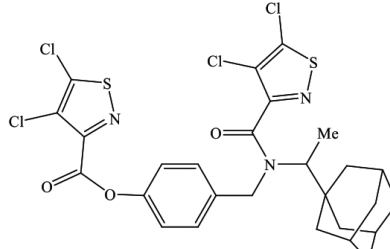
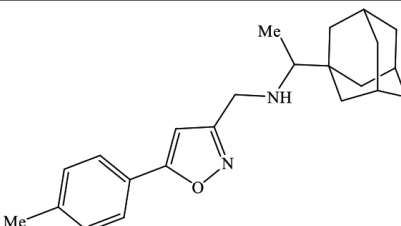
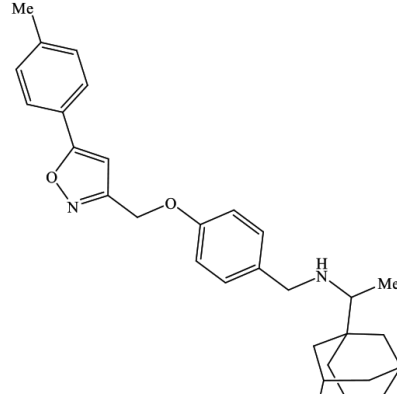
Continuation of table 1

№	Structure and name	CTD ₅₀ , mg/ml (μM)		EC ₅₀ , mg/ml (μM)	SI
3		1-(1 <i>s</i> ,3 <i>s</i>)-Adamantan-1-yl- <i>N</i> -[5-(4-nitrophenyl)isoxazol-3-yl]methylethan-1-amine	78 (204.467)	3.665 (9.607)	21.28
4		<i>N</i> -(3 <i>s</i> ,5 <i>s</i> ,7 <i>s</i>)-Adamantan-1-yl nicotinamide	25.823 (100.733)	4.396 (17.148)	5.87
5		(<i>E</i>)- <i>N</i> -1-(1 <i>s</i> ,3 <i>s</i>)-Adamantan-1-ylethyl-1-(5-phenylisoxazol-3-yl)methanimine	100 (28.989)	25.714 (76.882)	3.89
6		(<i>E</i>)- <i>N</i> -1-(1 <i>s</i> ,3 <i>s</i>)-Adamantan-1-ylethyl-1-{4-[5-(<i>p</i> -Tolyl)isoxazol-3-yl]-methoxy}phenylmethanimine	30.848 (67.856)	19.083 (41.977)	1.62
7		1-(1 <i>s</i> ,3 <i>s</i>)-Adamantan-1-yl- <i>N</i> -[5-phenylisoxazol-3-yl]methylethan-1-amine	5.206 (15.472)	4.724 (14.039)	1.1

Continuation of table 1

№	Structure and name	CTD ₅₀ , mg/ml (μM)	EC ₅₀ , mg/ml (μM)	SI
8		(3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i>)- <i>N</i> -{5-[5-(<i>p</i> -Tolyl) isoxazol-3-yl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl}adamantane-1-carboxamide	> 100 (237.795)	Inactively —
9		3-[<i>N</i> -1-(1 <i>s</i> ,3 <i>s</i>)-Adamantan-1-ylethyl-5-(<i>p</i> -tolyl)isoxazole-3-carboxamido]-methylphenyl 5-(<i>p</i> -tolyl)isoxazole-3-carboxylate	> 100 (152.486)	Inactively —
10		(<i>E</i>)- <i>N</i> -[1-(3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i>)-Adamantan-1-yl]-ethyl-1-[5-(<i>p</i> -tolyl)isoxazol-3-yl]-methanimine	> 100 (286.952)	Inactively —
11		<i>N</i> -(3 <i>s</i> ,5 <i>s</i> ,7 <i>s</i>)-Adamantan-1-yl-2-phenylquinoline-4-carboxamide	> 100 (261.431)	Inactively —
12		4-(<i>E</i>)-[1-(3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i>)-Adamantan-1-yl]-ethyliminomethyl-2-methoxyphenyl (3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i>)-adamantane-1-carboxylate	> 100 (210.230)	Inactively —

End of table 1

№	Structure and name	CTD ₅₀ , mg/ml (μM)		EC ₅₀ , mg/ml (μM)	SI
13		4-(E)-[1-(3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i>)-Adamantan-1-yl]-ethyl-1-[4-(4,5-dichloroisothiazol-3-ylmethoxy-3-methoxyphenyl)-methanimine	27.537 (57.433)	Inactively	—
14		<i>N</i> -1-(1 <i>s</i> ,3 <i>s</i>)-Adamantan-1-ylethyl-4,5-dichloro- <i>N</i> -[4-(4,5-dichloroisothiazol-3-yl)-3-methoxybenzyl] isothiazole-3-carboxamide	14.092 (21.304)	Inactively	—
15		4-[<i>N</i> -1-(1 <i>s</i> ,3 <i>s</i>)-Adamantan-1-ylethyl]-4,5-dichloroisothiazol-3-carboxami-domethylphenyl 4,5-dichloroisothiazol-3-carboxylate	5.625 (8.715)	Inactively	—
16		1-(3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i>)-Adamantan-1-yl- <i>N</i> -[5-(<i>p</i> -tolyl)isoxazol-3-yl]methylethan-1-amine	5.341 (15,238)	Inactively	—
17		1-(3 <i>r</i> ,5 <i>r</i> ,7 <i>r</i>)-Adamantan-1-yl- <i>N</i> -{4-[5-(<i>p</i> -tolyl)isoxazol-3-yl]methoxy} benzyl ethan-1-amine	4.967 (10.878)	Inactively	—

The regression model describing the mathematical relationship between the biological parameters (CTD₅₀, EC₅₀ and SI, Table 1) and the calculated quantum-chemical descriptors (E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔF , D, I, Table 2) [the determination coefficient (R^2), Table 3] demonstrates an extremely low degree of relationship between these parameters (from 0 to 0.0289). This does not allow these descriptors to be used for direct prediction of antiviral activity. Therefore, an empirical method was developed that allows for the preliminary rejection of obviously inactive samples by comparing a pre-calculated index (I) for a series of similar compounds. The index (I) value was found to be in the range of 0.54–1.65 for compounds exhibiting a high (compound **1**) or moderate (compound **2**, **3**) selectivity index (SI, Table 1).

Table 2. Data from quantum chemical calculations of compounds 1–17

№	E_p , a. u.	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	ΔF , eV	D, D	M	N	I
1	–801.78547	–6.6070	–0.4898	6.1172	3.71	256.35	39	1.65
2	–2035.81853	–7.0179	–2.2504	4.7675	3.49	331.26	36	1.37
3	–1237.08822	–6.1090	–2.9008	3.2082	5.89	381.48	55	0.54
4	–801.78662	–6.4900	–0.7265	5.7635	1.59	256.35	39	3.62
5	–1032.61084	–6.4464	–0.2204	6.2260	2.44	334.46	51	2.55
6	–1415.22853	–6.2070	1.7252	7.9322	3.23	454.61	68	2.46
7	–1033.80361	–5.4233	–1.3905	4.0328	3.77	336.48	53	1.07
8	–1649.14191	–6.4764	–1.3987	5.0777	8.92	420.53	54	0.57
9	–2114.92825	–6.3784	–1.5946	4.7838	3.99	655.80	90	1.20
10	–1071.69287	–6.3675	–1.8014	4.5661	4.64	348.49	54	0.98
11	–1184.24616	–6.1770	–0.9306	5.2464	3.33	382.51	55	1.58
12	–1477.76254	–5.9403	–1.1402	4.8001	2.81	475.67	76	1.71
13	–2496.56203	–6.0274	–0.1252	5.9022	3.10	479.46	59	1.90
14	–2497.77083	–5.4668	–2.2722	3.1946	3.38	661.48	69	0.95
15	–4049.85947	–6.9825	–1.3334	5.6491	4.72	645.44	64	1.20
16	–1072.89709	–5.6219	–1.3742	4.2477	3.66	350.51	56	1.16
17	–1416.44196	–5.4124	–1.3497	4.0627	2.88	456.63	70	1.41

Notes: total energies of the system (E_p , Hartree atomic units), energies of the highest occupied molecular orbitals (HOMO, eV) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO, eV), energy differences between HOMO and LUMO (ΔF , eV), dipole moments (D, D), index (I), molecular weight (M, dalton), and the total number of atoms (N). The values (I) for low-activity compounds are shown in bold and italics.

Table 3. Determination coefficients (R^2) of (CTD₅₀, EC₅₀ and SI) in relation to the calculated descriptors (E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔF , D, I)

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔF	D	I
CTD₅₀	0.0289	0	0.0035	0.0002	0.0002
EC₅₀	0.000407	0	0.000026	0.000079	0
SI	0.01001	0	0.0008	0	0

Notes: calculations were carried out using the program Microsoft Excel 2010.

Compounds with high index (I) values of 1.71–3.62 (compounds **4–6**, **12** and **13**) showed either very weak activity (**4–6**) or were inactive. In the remaining cases (compounds **7–11** and **14–17**), no correlation was found. However, the use of the index (I) allows for the early rejection of such unpromising compounds as (**4–6**, **12**, **13**), the number of which in the sample of 17 compounds presented in this article was 29.4 %.

Conclusions. Using this technique allows for a nearly 30 % reduction in labor costs associated with the synthesis, purification, and biological testing of unpromising, low-activity chemical compounds.

References

1. Soselia M., Geibel I., Zurabishvili D., Samsoniya S. The Synthesis of Adamantane Ring Containing Benzimidazole, Benzoxazole, and Imidazo[4,5-e]benzoxazole Derivatives from 3-Aminophenol. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2017, vol. 55, no. 2, pp. 447–455. <https://doi.org/10.1002/jhet.3062>

2. Piątkowska-Chmiel I., Gawrońska-Grzywacz M., Popiołek Ł., Herbet M., Dudka J. The novel adamantane derivatives as potential mediators of inflammation and neural plasticity in diabetes mice with cognitive impairment. *Scientific Reports*, 2022, vol. 12, pp. 6708. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10187-y>
3. Chen G., Du F., Liu Zh., Cao R., Sun J., Chen F., Li X. *Preparation of memantine urea derivatives as sEH inhibitors*. Patent CN113185451A. Publ. date 30.07.2021.
4. Kadi A. A., Al-Abdullah E. S., Shehata I. A., Habib E. E., Ibrahim T. M., El-Emam A. A. Synthesis, antimicrobial and anti-inflammatory activities of novel 5-(1-adamantyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2010, vol. 45, no. 11, pp. 5006–5011. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.08.007>
5. Mozhaitev E. S., Suslov E. V., Rastrepava D. A., Yarovaya O. I., Borisevich S. S., Khamitov E. M., Kolybalov D. S., Arkhipov S. G., Bormotov N. I., Shishkina L. N., Serova O. A., Brunilin R. V., Vernigora A. A., Nawrozkiy M. B., Agafonov A. P., Maksyutov R. A., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F. Structure-based design, synthesis and biological evaluation of 2 the cage amide derived orthopox virus replication inhibitors. *Viruses*, 2023, vol. 15, no. 1, pp. 29–43. <https://doi.org/10.3390/v15010029>
6. Kuznetsov N. Yu., Tikhov R. M., Godovikov I. A., Medvedev M. G., Lyssenko K. A., Burtseva E. I., Kirillova E. S., Bubnov Y. N. Stereoselective synthesis of novel adamantane derivatives with high potency against rimantadine-resistant influenza A virus strains. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2017, vol. 15, no. 15, pp. 3152–3157. <https://doi.org/10.1039/C7OB00331E>
7. Anfimov P. M. *Activity of azolo-adamantanes against influenza virus* [dissertation]. St. Petersburg, 2011. 118 p. (in Russian).
8. Akishina E. A., Dikuser E. A., Kurman V. V., Potkin V. I. Synthesis of new derivatives of rimantadine and adamantane-1-carboxylic acid with 1, 2-azole fragments. *Vestsi Natsyynal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 3, pp. 211–224 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-3-211-214>
9. Moskalev I. A., Akishina E. A., Dikuser E. A., Yarovaya O. I., Borisevich S. S., Khamitov E. M., Fedorov A. Yu., Arkhipov S. G., Bormotov N. I., Serova O. A., Shishkina L. N., Potkin V. I., Salakhutdinov N. F. Anti-orthopoxvirus activity of Amantadine and Rimantadine Derivatives In Vitro Testing and Molecular Modeling. *Chemistry*, 2025, vol. 7, no. 2, art. 34, pp. 19. <https://doi.org/10.3390/chemistry7020034>
10. Shmidt M. W., Balridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic-StructureSystem. *Journal of Computational Chemistry*, 1993, vol. 14, no. 7, pp. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
11. Huzinaga S., Andzelm J., Radzio-Andzelm E., Sakai Y., Tatewaki H., Klobukowski M. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Physical Sciences Data*, vol. 16. Amsterdam, Elsevier Publ., 1984. 426 p.
12. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, 1952, vol. 20, no. 4, pp. 722–725. <https://doi.org/10.1063/1.1700523>
13. 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 D. M. P. (Ed.) *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic. Structure and Bonding*, vol 150. Berlin, Springer Link Publ., 2013, pp. 181–231. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32750-6_6
14. Mukusheva G. K., Jalmakhanbetova R. I., Shaibek A. Z., Nurmaganbetova M. S., Zhasymbekova A. R., Nurkenov O. A., Akishina E. A., Kolesnik I. A., Dikuser E. A., Terpinskaya T. I., Kulchitsky V. A., Potkin V. I., Pushkachuk A. L., Lyakhov D. A., Michels D. L. Alkaloid-Based Isoazolureas: Synthesis and Effect in Combination with Anticancer Drugs on C6 Rat Glioma Model Cell. *Molecules*, 2024, vol. 29, no. 14, № 3246. <https://doi.org/10.3390/molecules29143246>
15. Dikuser E. A., Pushkarchuk A. L., Akishina E. A., Soldatov A. G., Kuten S. A., Ermak D. V., Pivovarchik T. S., Migas D. B., Nizovcev A. P., Kilin S. Ya., Kulchickij V. A., Mukusheva G. K., Alieva M. R., Zhou H., Potkin V. I. Quantum chemical modeling of a three-component system carboplatin–fullerenol–quinine and its derivatives. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2025, vol. 92, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10812-025-01870-9>

Информация об авторах

Дикусар Евгений Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dikuser@ifoch.bas-net.by

Маргун Екатерина Николаевна – младший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: margynen0555@gmail.com

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

Information about the authors

Dikuser Evgenij A. – 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: dikuser@ifoch.bas-net.by

Margun Ekaterina N. – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: margynen0555@gmail.com

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

БІААРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

UDC 541.49:577.112.3
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-222-228>

Поступила в редакцию 05.04.2024
Received 05.04.2024

E. R. Huseynov, E. B. Zeynalov, S. K. Sharifova, F. A. Abdullayeva, S. K. Behbudova

*Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,
Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan*

**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF COMPLEX COMPOUNDS
OF MANGANESE (II) WITH AMINO ACIDS**

Abstract. Complex compounds based on manganese (II) chloride crystal hydrate $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with amino acids of different classes, such as aliphatic – glycine and heterocyclic – histidine and tryptophan have been synthesized and identified with IR spectroscopy, differential thermal analysis, electron microscopy and elemental analysis. Using elemental analysis and electron microscopy we determined chemical composition of the complex as $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The catalytic oxidative activity of $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex has been tested in the model reaction of aerobic oxidation of isopropylbenzene (cumene). $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex demonstrated high catalytic activity and accelerated the reaction by 10 times compared to the control sample. The tests for biological activity demonstrate antibacterial, antiviral and psychotropic properties of synthesized complexes.

Keywords: glycine, tryptophan, histidine, manganese (II) chloride crystal hydrate, complex compounds, aerobic oxidation, isopropylbenzene (cumene), biological activity

For citation. Huseynov E. R., Zeynalov E. B., Sharifova S. K., Abdullayeva F. A., Behbudova S. K. Synthesis and biological activity of complex compounds of manganese (II) with amino acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnyh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 222–228. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-222-228>

Э. Р. Гусейнов, Э. Б. Зейналов, С. К. Шарифова, Ф. А. Абдуллаева, С. К. Бехбудова

*Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики*

**СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА (II)
С АМИНОКИСЛОТАМИ**

Аннотация. Синтезированы комплексные соединения на основе кристаллогидрата хлорида марганца (II) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с аминокислотами различного класса: алифатическими – глицином и гетероциклическими – гистидином и триптофаном с соответствующими выходами. Идентификацию полученных соединений проводили методами ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа, электронной микроскопии и элементного анализа. На основе химического анализа и электронной микроскопии установлен количественный состав комплекса $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Исследована каталитическая окислительная активность $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, использованного в качестве активной добавки в модельной реакции аэробного окисления изопропилбензола (кумола). Установлено, что соединение обладает высокой каталитической активностью и ускоряет реакцию в 10 раз по сравнению с контрольным образцом. Синтезированные комплексы были апробированы на биологическую активность. Выявлено, что они обладают антибактериальными, противовирусными и психотропными свойствами.

Ключевые слова: глицин, триптофан, гистидин, кристаллогидрат хлорида марганца (II), комплексные соединения, аэробное окисление, изопропилбензол (кумол), биологическая активность

Для цитирования. Синтез и биологическая активность комплексных соединений марганца (II) с аминокислотами / Э. Р. Гусейнов, Э. Б. Зейналов, С. К. Шарифова [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 222–228. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-222-228>

Introduction. In recent decades, the demand for significant amounts of α -amino acids has been steadily increasing due to their wide use in biochemistry, microbiology and in the study of plant and animal tissues [1–4]. In addition, proteinogenic amino acids have found wide application as additives to natural and processed food and nutrition products [1, 5–7].

Obtaining biologically active metal-containing compounds by the interaction of transition metals with natural organic compounds in the liquid phase is one of the promising directions in biochemistry [8]. Complexes of metals and amino acids are components of metal-containing enzymes, vitamins, hormones, pigments, and other substances whose biosynthesis occurs with the participation of 3d-metals. Atoms of these metals being in complexes with amino acids, proteins and other natural compounds, for example, iron - in the composition of hemoglobin, cytochromes, transferrins, copper – in the composition of hemocyanin, tyrosinase, lysyl oxidase, manganese – in the composition of carboxylase, arginase, provide the normal course of biochemical processes and stimulate metabolism [9]. Therefore, the study of the interaction of 3d-metals with amino acids as the simplest models for the formation of their complexes with proteins will contribute to a more complete understanding of the mechanisms of biochemical reactions [10–13]. The possibility of such reactions is indicated by the processes of leaching (dissolution) of some transition metals in the presence of amino acids contained in the metabolic products of microorganisms such as bacteria and fungi [14–18].

Thus, it should be noted that the study and investigation of the behavior of metal complex compounds with natural proteinogenic amino acids in biochemical processes occurring in living organisms and plant cells represent a very important, promising and relevant scientific direction of modern biochemical and biomolecular science.

One of the interesting applications of amino acid salts is their potent ability to catalyze the oxidation processes of organic substances. In this sense, manganese salts of amino acids for the catalysis of hydrocarbon reactions are of particular interest. The previous practice of using manganese salts of organic acids has shown that they are quite effective for the processes of interphase aerobic oxidation of hydrocarbons [19].

The main purpose of the work is to study the role of metals and their compounds in living organisms and in the environment, to study the reactivity of metal ions and their compounds in relation to biological substrates, to synthesize biologically active compounds and to create biomaterials.

Experimental part. The present work presents the synthesis of complex compounds of manganese (II) with a number of aliphatic and heterocyclic amino acids according to the corresponding methods [20–22]. The reactions of manganese (II) chloride $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with glycine, histidine and tryptophan have been studied.

Synthesis of manganese complex compounds. Manganese glycinate dihydrate $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [I] was synthesized by interaction of aminoacetic acid (glycine) with manganese tetrahydrate $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution in the amount of 9.9 g (0.05 mol) has been dissolved in 50 mL of water (pH 3) and heated at 45–50 °C for 30–40 minutes. To the homogeneous solution 7.5 g (0.1 mol) of glycine were added in small portions and kept under continuous stirring for 40–45 minutes at a temperature of 45–50 °C (pH of the reaction solution was 6–6.5). The ratio of initial components in the system was 2 : 1. Then the reaction mixture was cooled down to 10 °C, the crystalline product was filtered, washed thoroughly with ethanol and dried at room temperature. The yield of the target product manganese (II) glycinate dihydrate, $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was 76 % (9.1 g). Manganese glycinate (II) is a powdery substance of white color with a slight pinkish tint, readily soluble in water, but insoluble in ethanol and acetone.

The complex Mn^{2+} with histidine was obtained in a water-methanol medium at the ratio of the initial components equal to 1 : 2 for 3 hours at a temperature of 35–40 °C with a yield of the target product of 68 %. Crystals of complex compound of manganese (II) obtained in this process are dark purple in color. Synthesized complex $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [II] is insoluble in alcohols, benzene, toluene and acetone, but readily soluble in water at room temperature.

Accordingly, the complex of manganese (II) with tryptophan was obtained at the ratio of initial components equal to 1:2 for 3 hours with continuous stirring and at a temperature of 37–40 °C. At the end of the reaction the obtained solution was filtered, washed several times with water followed by recrystallization, evaporated at 40 °C and dried with anhydrous CaCl_2 for 24 hours. Precipitated crystals of the complex $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [III] are dark purple in color, insoluble in alcohols, aromatic hydrocarbons, and organic solvents, but readily soluble in water at room temperature. The yield of the reaction product was 71.0 %. The synthesized complexes are sufficiently stable to light and air.

Characterization of the synthesized manganese (II) compounds. Methods of IR spectroscopy, differential thermal analysis, as well as electron microscopy and elemental analysis were used to determine the composition, structure and stability of the obtained products.

Infrared spectra of the samples were recorded using a Thermo Scientific Nicolet iS10 spectrometer (USA). During the formation of the manganese (II) glycinate complex, the absorption bands of NH stretching vibrations of the NH_3^+ -group are observed in two cases: $\nu\text{NH} = 3018.98\text{ cm}^{-1}$ and $\nu\text{NH} = 3069\text{ cm}^{-1}$. According to the IR spectrum of the synthesized complex, the characteristic absorption bands for the carboxyl group fragments are observed in four cases: 1629 cm^{-1} , 1570.75 cm^{-1} , 1408.97 cm^{-1} and 1343.66 cm^{-1} . The above confirms the formation of manganese (II) glycinate dihydrate based on the reaction of aminoacetic acid with $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figure 1 shows the IR spectrum of the synthesized complex compound $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

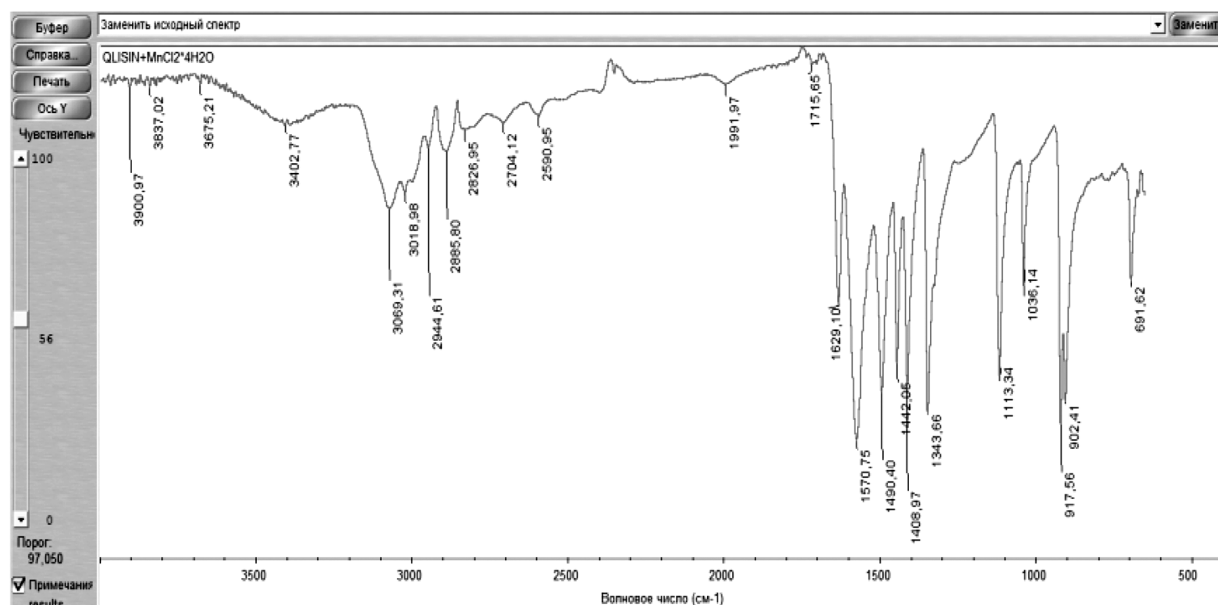


Fig. 1. IR spectrum of the synthesized complex $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Differential thermal analysis (DTA) was carried out on a NETZSCH Proteus 449 F3 thermal analyzer in heating mode at $10\text{ }^\circ\text{C}$ per minute from 25 to $900\text{ }^\circ\text{C}$ in nitrogen atmosphere.

Figure 2 shows the TG/DTA curves of the initial tetrahydrate of manganese (II) chloride $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2, *a*) and the synthesized complex compound of manganese (II) glycinate dihydrate, $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 2, *b*).

As can be seen from Fig. 2, *a*, the compound $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is stable only up to $263.7\text{ }^\circ\text{C}$. At this temperature, an endothermic peak is observed on the DTA curve. On the TG curve, this thermal event marks the beginning of the compound's decomposition; in other words, the onset of degradation is endothermic. Then, there is a gradual decrease in the mass of the sample up to the almost complete decomposition of the compound at temperatures of 800 – $900\text{ }^\circ\text{C}$. According to Fig. 2, *b*, the synthesized complex has a completely different profile from $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in terms of its DTA and TG curves. It should be noted that the main processes of partial decomposition of the synthesized complex $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, such as the rearrangement or detachment of molecular fragments, are observed in the temperature range of 100 – $200\text{ }^\circ\text{C}$. In this temperature range, two endothermic and two exothermic events are observed on the DTA curves. Obviously, the processes of heat absorption and release are not only alternate but also overlap. According to the thermal analysis, stepwise dehydration occurs at temperatures of $148.1\text{ }^\circ\text{C}$ and $200.9\text{ }^\circ\text{C}$, respectively; the amount of evaporated water was calculated from the corresponding peak areas. The TG curve shows a sharp, stepwise mass loss up to a temperature of $200\text{ }^\circ\text{C}$, after which the structure of the remaining part of the molecule remains stable up to $500\text{ }^\circ\text{C}$. With a further increase in temperature, there is a gradual drop in the mass of the sample up to a temperature of $646.4\text{ }^\circ\text{C}$. After this mass loss, there are no further processes of heat absorption

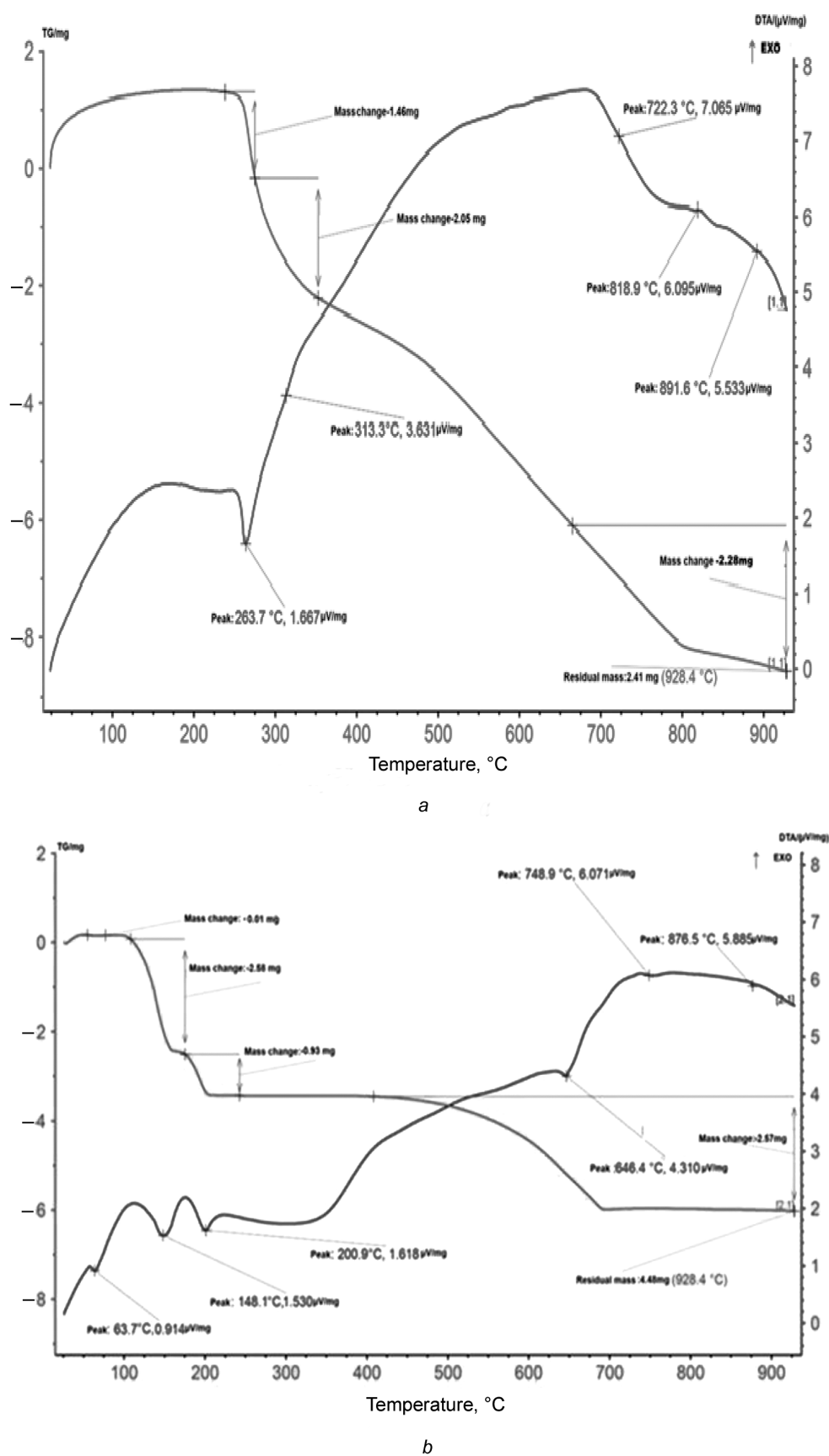


Fig. 2. DTA results. TG/DTA curves of: *a* – the initial crystal hydrate of manganese chloride $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *b* – synthesized complex $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

and release in the system. It should be noted, that at a temperature of 646.4 °C an endothermic peak indicates the beginning of the separation of manganese from chlorine, followed by the decomposition of the synthesized product at 876.5 °C.

The composition and scanning electron micrographs of the synthesized sample were studied using a Hitachi S-3400N scanning electron microscope (Japan) equipped with an Oxford Instruments energy-dispersive X-ray spectrometer. The melting temperature was determined using a Boëtius optical micro-heating stage microscope (Germany). As a result of the studies, it was found that the melting onset temperature of the synthesized complex $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is 230 °C. Figure 3 shows the scanning electron micrographs of the synthesized sample. It should be noted that crystal hydrates under the influence of vacuum change their composition, losing some amount of water.

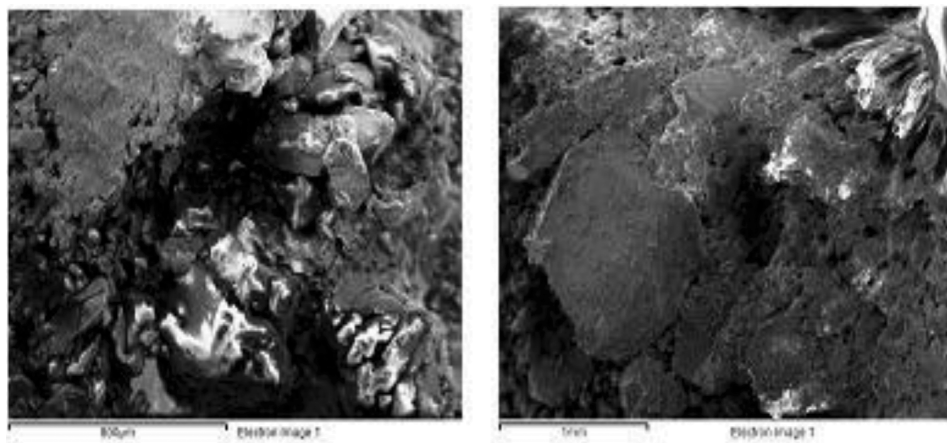


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the synthesized sample $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

On the basis of the chemical analysis and electron microscopy, the proposed structure of the synthesized compound consists of the following number of atoms: Mn-1; O-6; C-4; N-2 ; H-12 (Fig. 4).

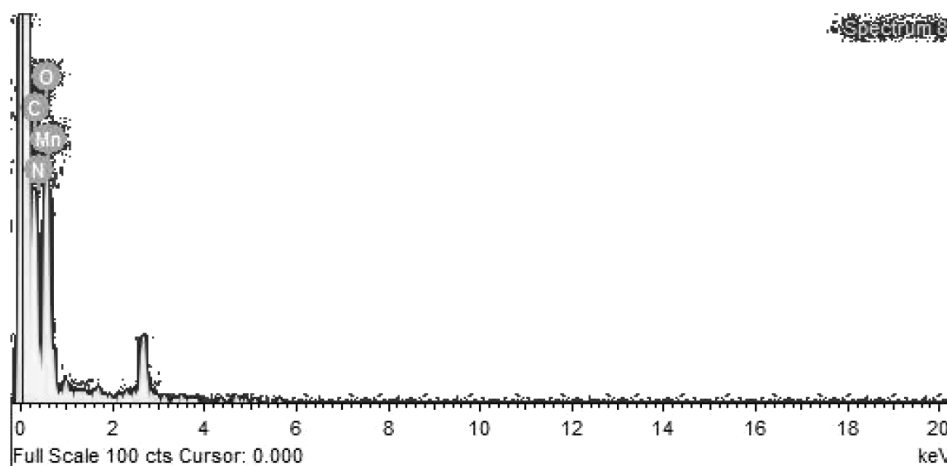


Fig. 4. Atomic spectrum of synthesized manganeseglycinate $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Oxidation of isopropylbenzene. Figure 5 shows the kinetic curves of oxygen uptake during the aerobic oxidation of isopropylbenzene (cumene) at 100 °C in the presence of $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ additive.

The results show that the complex displays high catalytic activity in the system. From the oxygen uptake kinetics, it is seen that the manganese complex has significant catalytic activity and accelerates the reaction by a factor of 10 (Fig. 5, 2) compared to the control sample of isopropylbenzene containing no additives (Fig. 5, 1).

Evaluation of synthesized complexes of Mn^{2+} with glycine, histidine and tryptophan for biological activity. Synthesized complex compounds of manganese (II) with the above-mentioned amino

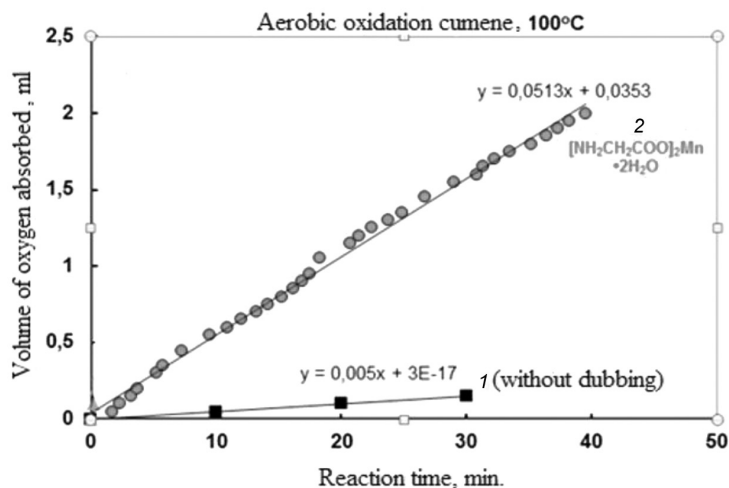


Fig. 5. Profiles of kinetic curves of oxygen uptake during the aerobic oxidation of cumene in the absence (1) and presence of glycinate manganese (II) complex $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2). The volume of the reaction mixture is 10 ml, and the temperature is 100 °C. Amount of additives: 1 – 0; 2 – $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2 \text{ g/l}$

acids were evaluated for biological activity. Primary tests showed that the obtained complex compounds have antibacterial, antimicrobial and antiviral properties, as well as sedative and antidepressant effects (psychotropic activity).

Results of initial tests of complex compounds of manganese (II) with glycine [I], histidine [II] and tryptophan [III]

№	Biological activity		
	Antiviral	Antibacterial	Psychotropic
[I]	Not detected	Weak activity against <i>Staphylococcus aureus</i> (100 mg/ml)	Not detected
[II]	Weak activity against rotavirus	Weak activity against <i>Staphylococcus aureus</i> (100 mg/ml)	Sedative sedative effect at a dose of (15–20 mg/kg)
[III]	Activity against rotavirus	Not detected	Antidepressant, sedative effect (20–25 mg/kg)

Thus, the synthesized complex compounds can be further used as intermediates for the subsequent production of drugs necessary for human life activity.

Conclusions. Complex compounds based on $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with glycine, histidine and tryptophan have been synthesized. The composition and structure of the obtained products were determined on the basis of IR spectroscopy, differential thermal analysis, electron microscopy, and elemental analysis.

When used as an active additive in the model reaction of aerobic oxidation of isopropyl benzene (cumene), the complex $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ exhibited high catalytic activity and accelerated the reaction by a factor of 10.

The synthesized complex compounds were tested for biological activity and found to possess antibacterial, antiviral and psychotropic properties.

References

1. Zeynalov S. B., Huseynov E. R., Munshieva M. K., Sharifova S. K., Gahramanova Sh. I. *Natural proteinogenic amino acids, metals of life and their complex compounds*. Baku, Elm ve tehsil Publ., 2019. 496 p.
2. Tyukavkina N. A., Baukov Y. I. *Bioorganic chemistry*. Moscow, Meditsina Publ., 2005. 542 p. (in Russian).
3. Mashkovsky M. D. *Medicines, vol. 1*. Moscow, Novaya volna Publ., 2000, p. 122–126 (in Russian).
4. Komov V. P., Shvedova V. N. *Biochemistry*. Moscow, Drofa Publ., 2004. 640 p. (in Russian).
5. Brosnan J. T. Interorgan amino acid transport and its regulation. *The Journal of Nutrition*, 2003, vol. 133, no. 6, pp. 2068–2072. <https://doi.org/10.1093/jn/133.6.2068s>
6. Moloney M. G. Excitatory amino acids. *Natural Product Reports*, 2002, no. 19, pp. 597–616. <https://doi.org/10.1039/B103777N>
7. Soldatenkov A. T., Kolyadina N. M., Shendrik I. V. *Fundamentals of organic chemistry of medicinal substances*. Moscow, Khimiya Publ., 2001. 192 p. (in Russian).

8. Bolotin S. N., Bukov N. N., Volynkin V. A., Panyushkin V. T. *Coordination chemistry of natural amino acids*. Moscow, LKI Publ., 2008. 240 p. (in Russian).
9. Ulakhovich N. A., Medentseva E. P., Babkina S. S., Kutyreva M. P., Tataulina A. R. *Metals in living organisms*. Kazan, Kazan State University Publ., 2012. 102 p. (in Russian).
10. Ogorodnikova N. A. *Chemical interaction of metals - copper, iron and manganese with α - and β -amino acids in aquatic and organic environments*. Rostov-on-Don, 2010. 24 p. (in Russian).
11. Ogorodnikova N. P., Starkova N. N., Ryabukhin Y. I. Direct method of synthesis of copper (ii) complexes with amino acids in non- aqueous solyutuions. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Chem-ChemTech*, 2009, vol. 52, no. 12, pp. 45–47 (in Russian).
12. Gahramanova S. I., Jalaladdinov F. F., Munshieva M. K., Khudaverdiev R. A., Hamidov R. H., Muradkhanov R. M., Abdullaev A. S., Shamilov E. N., Azizov I. V., Gahramanov T. O. Synthesis and Investigation of Complex Compounds of Divalent Manganese, Copper, Cobalt and Zinc with Tryptophan and their Biological Activity. *International Journal of Chemical Sciences*, 2018, vol. 16, no. 3, pp. 286. <https://doi.org/10.21767/0972-768x.1000286>
13. Huseynov E. R., Sharifova S. K., Zeynalov S. B., Abdullayeva F. A., Behbudova S. K. Synthesis of complex salt of manganese (II) based on tryptophan. *VI All-Russian conference with international participation "Current problems of chemical science and pharmacy, dedicated to the 50th anniversary of the Chechen State University named after I. N. Ulyanov"*. Cheboksary, 2017, pp. 201–202.
14. Kabirov G. F., Kadyrova R. G., Gilmetdinov B. M. *Chemistry and biogenic properties of 3d-elements (Mn–Zn) and their complexonates*. Kazan, Kazan State Power Engineering University, 2006. 112 p. (in Russian).
15. Kadyrova R. G., Kabirov G. F., Mullakhmetov R. R. *Synthesis and properties of complex salts of biogenic acids of macro- and microelements*. Kazan, Kazan State Power Engineering University, 2016. 115 p. (in Russian).
16. Kadyrova R. G., Kabirov G. F., Mullakhmetov R. R. *Biological properties and synthesis of complex salts of α -amino acids of biogenic metals*. Kazan, Kazan State Power Engineering University, 2014. 108 p. (in Russian).
17. Vinichenko I. G., Chernushenko E. A. Mixed-ligand chromium (III) complex compounds with α -amino acids. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 50, no. 2, pp. 187–190.
18. Gagieva S. Ch., Tautieva M. A., Tsaloiev A. T., Galimov Y. B., Gagieva L. Ch., Belyaeva T. N. Rhenium(V) complexes with sulfur-containing amino acids. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 11, pp. 1726–1732. <https://doi.org/10.1134/s0036023607110150>
19. Savinykh D. S., Konkova T. V., Liberman E. Yu., Pochitalkina I. A., Pereshivko O. P. Synthesis and studies of catalysts for liquid-phase oxidation of organic substances. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Engineering], 2008, vol. XXII, no. 9 (89), pp. 87–91 (in Russian).
20. Ogorodnikova N. P., Starkova N. N., Ryabukhin Yu. I. Direct synthesis of amino-acid complexes of some 3d-metals in organic plant-derivatives. *XXIII International Chugaev Conference on Coordination Chemistry*. Kiev, KSU Publ., 2008, pp. 553–554 (in Russian).
21. Garnovsky A. D., Vasilchenko I. S., Garnovsky D. A. *Modern aspects of synthesis of metal complexes*. Rostov-on-Don, 2000. 354 p. (in Russian).
22. Kadyrova R. G., Kabirov G. F., Mullakhmetov R. R. *Synthesis and properties of complex salts of biogenic acids of alkaline, alkaline-earth and divalent 3d-metals*. Kazan, Kazan State Academy of Veterinary Medicine named after N. E. Bauman, 2016. 169 p. (in Russian).

Information about the authors

Huseynov Elchin R. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Republic of Azerbaijan). E-mail: ger.999@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0003-4816-2420>

Zeynalov Eldar B. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of Laboratory. Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Republic of Azerbaijan). E-mail: elzey@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0998-1947>

Sharifova Saida K. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Republic of Azerbaijan). <https://orcid.org/0009-0006-0276-1067>

Abdullayeva Farida A. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Republic of Azerbaijan). E-mail: faridaabdullaeva1949@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0006-0276-1067>

Behbudova Saadat K. – Researcher. Academician M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Republic of Azerbaijan). E-mail: chem@kgki.science.az; <https://orcid.org/0009-0009-0608-7294>

Информация об авторах

Гусейнов Эльчин Рамиз – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (пр-т Г. Джавида, 113, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика). E-mail: ger.999@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0003-4816-2420>

Зейналов Эльдар Багадур – член-корреспондент НАН Азербайджана, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (пр-т Г. Джавида, 113, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика). E-mail: elzey@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0998-1947>

Шарифова Сайда Камиль – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (пр-т Г. Джавида, 113, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика). <https://orcid.org/0009-0006-0276-1067>

Абдуллаева Фариды Али – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (пр-т Г. Джавида, 113, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика). E-mail: faridaabdullaeva1949@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0006-0276-1067>

Бехбудова Саадат Камо – научный сотрудник. Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (пр-т Г. Джавида, 113, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика). E-mail: chem@kgki.science.az; <https://orcid.org/0009-0009-0608-7294>

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 676.166.3.041:677.11
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-229-239>

Поступила в редакцию 03.02.2026
Received 03.02.2026

Д. Д. Захарчук, В. С. Болтовский, Е. П. Шишаков

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ
НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ КОРОТКОГО ВОЛОКНА ЛЬНА-ДОЛГУНЦА**

Аннотация. Представлены результаты исследований влияния двухстадийной кислотно-щелочной обработки на компонентный состав, структуру и показатель белизны короткого волокна льна-долгунца. Предварительная обработка 1,0%-й азотной кислотой в течение 1 ч с последующей щелочной варкой растворами гидроксида натрия с концентрацией 1,0–5,0 % в течение 1–5 ч позволила установить, что увеличение концентрации щелочи и продолжительности варки способствует снижению содержания лигнина с 5,9 до 0,25 % и зольности с 1,2 до 0,3 %, при этом содержание альфа-целлюлозы увеличивается с 84,0 до 95,4 %. Анализ данных показывает, что двухстадийная обработка короткого волокна льна существенно повышает белизну целлюлозы, обеспечивая максимальное увеличение показателя белизны при использовании 5,0%-го раствора щелочи в течение 5 ч обработки. Это связано с интенсивным удалением окрашивающих компонентов – преимущественно лигнина, пигментов и экстрактивных веществ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка азотной кислотой обеспечивает ключевые технологические преимущества двухстадийного процесса (малая продолжительность процесса, проведение варки при атмосферном давлении и невысокой температуре) и позволяет повысить эффективность процесса получения целлюлозы высокого качества из короткого льняного волокна.

Ключевые слова: лен-долгунец, короткое волокно, лигнин, делигнификация, азотная кислота, гидроксид натрия, альфа-целлюлоза

Для цитирования. Захарчук, Д. Д. Влияние параметров кислотно-щелочной обработки на компонентный состав короткого волокна льна-долгунца / Д. Д. Захарчук, В. С. Болтовский, Е. П. Шишаков // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 229–239. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-229-239>

D. D. Zakharchuk, V. S. Boltovsky, E. P. Shishakov

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

**THE EFFECT OF ACID-BASE TREATMENT PARAMETERS
ON THE COMPONENT COMPOSITION OF SHORT FLAX FIBER**

Abstract. The article presents the results of research on the effect of two-stage acid-base treatment on the component composition, structure and whiteness index of short flax fiber provided by the Republican Unitary Industrial and Trading Enterprise “Orsha Flax Processing Plant”. Pretreatment with 1.0 % nitric acid for 1 h followed by alkaline cooking with sodium hydroxide solutions with a concentration of 1.0–5.0 % for 1–5 h made it possible to establish that an increase in alkali concentration and cooking time contributes to a decrease in lignin content from 5.9 to 0.25 % and ash content from 1.2 to 0.3 %, while the content of alpha-cellulose increases from 84.0 to 95.4 %. Data analysis shows that the two-stage processing of short flax fiber significantly increases the whiteness of cellulose, providing a maximum increase in the whiteness index when using 5.0 % alkali solution for 5 h of treatment. This is due to the intensive removal of coloring components, mainly lignin, pigments and extractives. The data obtained indicate that nitric acid treatment provides the key technological advantages of the two-stage process: short process time, cooking at atmospheric pressure and low temperature. These findings make it possible to increase the efficiency of the process for obtaining high-quality cellulose from short flax fiber.

Keywords: flax, short fiber, lignin, delignification, nitric acid, sodium hydroxide, alpha cellulose

For citation. Zakharchuk D. D., Boltovsky V. S., Shishakov E. P. The effect of acid-base treatment parameters on the component composition of short flax fiber. *Vesti Natsyyanal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 229–239 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-229-239>

Введение. Одним из крупнотоннажных и востребованных продуктов, получаемых из растительного сырья, является целлюлоза (техническая, микрокристаллическая, наноцеллюлоза и разнообразные продукты ее химической переработки). В настоящее время в качестве сырья для получения целлюлозы используется преимущественно древесина хвойных и лиственных пород.

Целлюлозу получают в основном сульфатным [1], сульфитным [2] методами и их модификациями [3]. Увеличение объемов производства целлюлозы и ужесточение экологических требований обосновывают необходимость постепенного отказа от технологических процессов делигнификации с применением серо- и хлорсодержащих реагентов. Это стимулирует разработку более экологичных альтернативных способов переработки растительного сырья.

Вследствие интенсивно используемых и сокращающихся запасов древесины, возобновление которой происходит длительное время, все большее значение, в том числе для получения целлюлозы высокого качества, приобретают недревесные растительные отходы сельского хозяйства, образующиеся при выращивании, сборе и первичной переработке травянистых, зерновых, масличных и плодовых культур [4–8].

Особый интерес для получения целлюлозы представляют лубяные культуры – лен-долгунец и конопля [9–14].

Конопля в Республике Беларусь не культивируется, а основной лубяной, традиционно возделываемой культурой является лен-долгунец [15].

Лен – это ежегодно возобновляемый, отечественный и экологически чистый ресурс, что делает его перспективным сырьем для применения в различных отраслях промышленности. В связи с растущим мировым спросом на льняное волокно в Республике Беларусь, являющейся одним из крупнейших производителей льна-долгунца, активно проводятся мероприятия по увеличению посевных площадей и расширению сырьевой базы. Особый интерес для химической переработки представляет короткое волокно льна-долгунца, которое является отходом при получении длинного волокна и в настоящее время используется нерационально [16]. Благодаря своему компонентному составу оно может применяться для получения целлюлозы с высоким содержанием альфа-целлюлозы, которая востребована в производстве материалов различного функционального назначения.

Важным этапом обработки льняного волокна при получении целлюлозы является делигнификация – удаление лигнина – неуглеводного биополимера, придающего прочность и жесткость клеточным стенкам растений, а также обеспечивающего их защиту от внешних факторов. Этот процесс необходим для получения высококачественной целлюлозы, пригодной для дальнейшей химической переработки. Изучение различных методов делигнификации растительного сырья позволяет оценить их эффективность и выбрать оптимальный способ для получения льняной целлюлозы с высоким содержанием альфа-целлюлозы и минимальным – лигнина.

Известны исследования, посвященные получению целлюлозы из различных частей льна: волокна [17], костры [18, 19] и соломы [11, 20], которые являются отходами льноперерабатывающей промышленности. Для этих целей были предложены химические (щелочные, кислотные, окислительные и т. д.) [10, 13, 21, 22], биологические (с использованием грибов, бактерий и ферментных препаратов, способных к селективной делигнификации) [23–26], а также комбинированные физико-химические [27–31] методы делигнификации. Несмотря на положительные результаты лабораторных исследований, ни один из предложенных способов до настоящего времени не получил широкого промышленного внедрения. Это связано как с технологической сложностью масштабирования процессов, так и с недостаточной экономической эффективностью, а также отсутствием комплексных решений, сочетающих экологическую безопасность, ресурсосбережение и соответствие требованиям современного производства. Таким образом, актуальной задачей является разработка эффективной и экономически целесообразной технологии переработки льняного сырья, обеспечивающей уменьшение количества стадий и исключение токсичных серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов при получении целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы.

Одним из химических методов выделения целлюлозы из растительного сырья является азотнокислый способ, основанный на последовательной обработке сырья разбавленной азотной

кислотой с последующей щелочной экстракцией продуктов окисления и представляющий собой, по сути, двухстадийный азотно-кислотно-щелочной процесс делигнификации. Азотная кислота обеспечивает гидролиз гемицеллюлоз и окислительную деструкцию лигнина с образованием нитролигнина и карбоксилированных фрагментов, которые впоследствии легко растворяются в щелочи. Данный подход может быть особенно эффективен при переработке травянистого сырья и лиственной древесины благодаря их высокой проницаемости, в то время как хвойная древесина из-за плотной структуры плохо поддается пропитке кислотой. Несмотря на выделение токсичных газообразных побочных продуктов (оксиды азота, CO_2 и др.), метод остается перспективным благодаря возможности проведения варки при атмосферном давлении и регенерации реагентов. Ввиду высокой селективности и относительной простоты аппаратного оформления азотнокислый способ рассматривается как потенциально применимый для получения целлюлозы из короткого льняного волокна и других однолетних культур [32–35].

В процессе обработки волокна азотной кислотой основная часть лигнина, пектина и жировых веществ окисляется. Другая часть этих веществ конденсируется и остается в структуре волокна. Такое волокно имеет желтый цвет и непригодно для производства бумаги и целлюлозы для химической переработки. Обработка окисленного льняного волокна раствором гидроокиси натрия позволяет перевести частично окисленный лигнин в водорастворимое состояние. Высокая реакционная способность азотной кислоты по отношению к лигнину определяет основные технологические преимущества процесса – быстроту, умеренную температуру и отсутствие повышенного давления. Сравнительно низкая температура варки и щелочной экстракции способствует уменьшению расхода тепла, а проведение варки при атмосферном давлении позволяет использовать более простое варочное оборудование [36].

Целью данной работы является изучение закономерностей изменения содержания основных компонентов в коротком волокне льна-долгунца после кислотно-щелочной обработки.

Методика эксперимента и методы исследования. В качестве объекта исследования использовали образцы короткого льняного волокна, предоставленные РУПТП «Оршанский льнокомбинат» с исходным содержанием альфа-целлюлозы 84,0 %, лигнина 5,9 % и золы 1,2 %.

Образцы подвергали двухстадийной химической обработке. На первой стадии их обрабатывали 1,0%-м водным раствором азотной кислоты в течение 1 ч при температуре кипения раствора (данные параметры, как нами было установлено ранее [37], обеспечивают частичное удаление лигнина при минимальной деструкции альфа-целлюлозы), на второй – осуществляли щелочную обработку растворами гидроксида натрия в диапазоне концентраций 1,0–5,0 % в течение 1–5 ч при температуре кипения раствора для дальнейшей делигнификации и очистки целлюлозной фракции. Визуально оценивали изменение внешнего вида волокна и определяли содержание лигнина, альфа-целлюлозы, золы по стандартным методикам, принятым в химии и химической технологии растительного сырья [38], и степень белизны [ГОСТ 30437-96]. Относительная погрешность определения содержания компонентов составила ± 2 %.

Результаты и их обсуждение. В процессе кислотно-щелочной обработки волокна происходит растворение продуктов окисления и переход их в раствор. В твердом остатке накапливается целлюлоза.

Изменение содержания альфа-целлюлозы в волокне льна после двухстадийной обработки в зависимости от концентрации раствора щелочи и продолжительности воздействия представлено на рис. 1. Как видно из графика, содержание альфа-целлюлозы в коротком льняном волокне после кислотно-щелочной обработки 1,0%-й азотной кислотой в течение 1 ч и растворами NaOH с концентрацией 1,0–3,0 % в течение первых 3 ч увеличивается: так при обработке 1,0%-м раствором щелочи ее содержание возрастает до 95,4 %; 2,0%-м – до 95,1 %; 3,0%-м – до 93,2 %. Максимум достигается после 3 ч варки. При последующей обработке волокна содержание альфа-целлюлозы начинает незначительно снижаться.

При увеличении концентрации раствора щелочи до 4,0–5,0 % максимальное содержание альфа-целлюлозы – до 91,9 % достигается уже через 2 ч варки при обработке 4,0%-м раствором и 92,2 % – 5,0 %-м, а после 5 ч варки ее содержание падает до 89,3 % (при 4,0%-м растворе) и 89,1 %

(при 5,0%-м растворе). Такая динамика свидетельствует о более интенсивном и жестком воздействии щелочной среды, приводящем не только к эффективному удалению лигнина, но и к частичной деградации целлюлозы при длительной обработке. Наиболее сильное разрушение целлюлозы происходит в конце варки, когда в волокне остается мало лигнина.

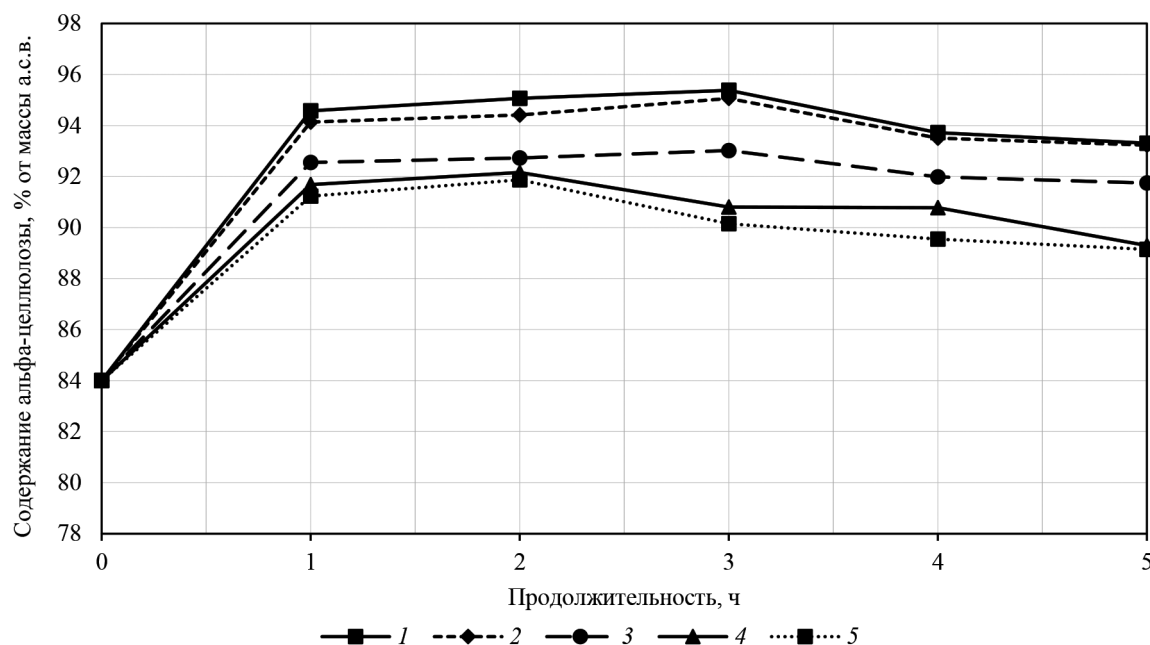


Рис. 1. Изменение содержания альфа-целлюлозы в волокне льна, предварительно обработанном раствором азотной кислоты, в зависимости от продолжительности воздействия раствора гидроксида натрия различной концентрации: 1 – 1,0 %; 2 – 2,0 %; 3 – 3,0 %; 4 – 4,0 %; 5 – 5,0 %

Fig. 1. Changes in alpha-cellulose content in flax fiber, pre-treated with a solution of nitric acid, depending on the duration of treatment with sodium hydroxide solutions of different concentrations: 1 – 1.0 %; 2 – 2.0 %; 3 – 3.0 %; 4 – 4.0 %; 5 – 5.0 %

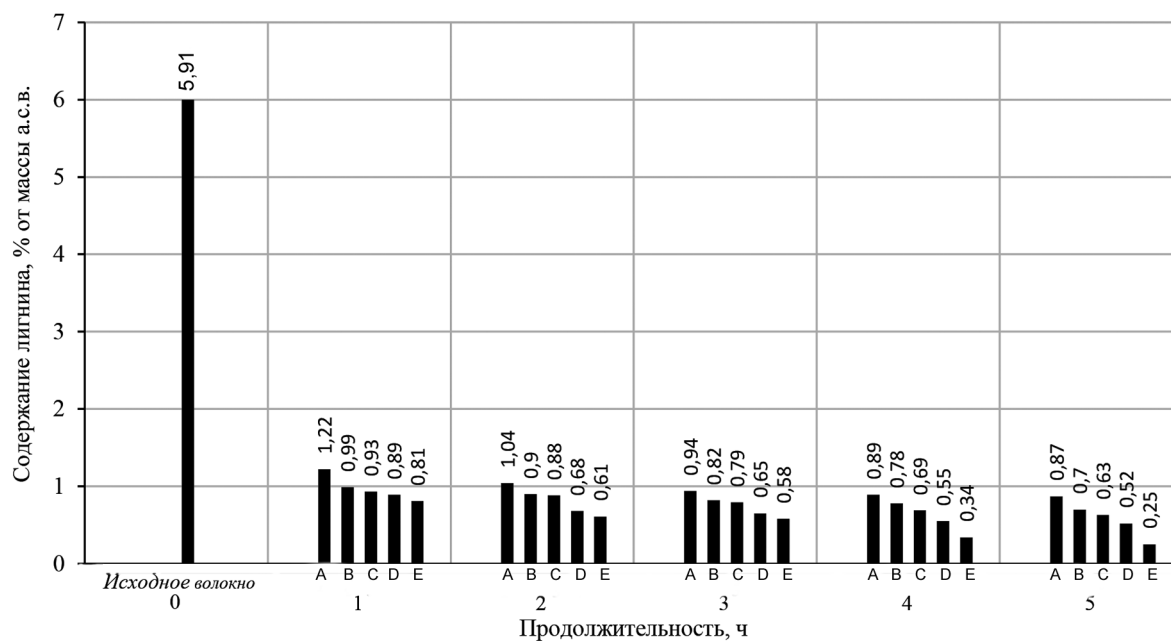


Рис. 2. Изменение содержания лигнина в волокне льна, предварительно обработанном раствором азотной кислоты, в зависимости от продолжительности воздействия раствора гидроксида натрия различной концентрации: А – 1,0 %; В – 2,0 %; С – 3,0 %; D – 4,0 %; E – 5,0 %

Fig. 2. Changes in lignin content in flax fiber, pre-treated with a solution of nitric acid, depending on treatment duration with sodium hydroxide solutions of different concentrations: A – 1.0 %; B – 2.0 %; C – 3.0 %; D – 4.0 %; E – 5.0 %

Изменение содержания лигнина в волокне льна после двухстадийной обработки в зависимости от продолжительности воздействия и концентрации раствора щелочи представлено на рис. 2. При повышении концентрации щелочи и увеличении продолжительности обработки происходит снижение содержания лигнина по сравнению с исходным образцом (5,9 %). При использовании 1,0%-го раствора NaOH содержание лигнина снижается до 0,9 % за 5 ч, 2,0%-го – до 0,7 %, 3,0%-го – до 0,6 %, 4,0%-го – до 0,5 %, 5,0%-го – 0,25 % (минимальное значение).

Предварительная обработка азотной кислотой существенно улучшает доступ щелочи к лигнину за счет его частичного разрушения, обеспечивая более полную делигнификацию. Это свидетельствует о высокой эффективности двухстадийной обработки в удалении лигнина.

В результате двухстадийной химической обработки короткого льняного волокна, включающей кислотную стадию с последующей щелочной обработкой, наблюдается значительное снижение содержания минеральных примесей (зольности). На первой кислотной стадии обработки 1,0%-й азотной кислотой в течение 1 ч наблюдалось интенсивное вымывание водорастворимых минеральных веществ и разрушение минерализованных структур, что обеспечило основное снижение зольности. В конечных образцах содержание золы стабилизировалось в узком диапазоне 0,1–0,3 % ($\pm 0,1$ %), что свидетельствует о высокой воспроизводимости процесса и эффективности удаления минеральных примесей. Таким образом, зольность в продукте снизилась в 4–6 раз по сравнению с исходным значением (1,2 %).

В таблице представлен выход целлюлозного продукта после двухстадийной обработки в зависимости от продолжительности воздействия гидроксида натрия различной концентрации.

**Изменение выхода целлюлозного продукта в зависимости
от продолжительности воздействия гидроксида натрия различной концентрации**

**Change in the yield of the cellulose product depending
on the duration of exposure to sodium hydroxide of different concentrations**

Концентрация раствора гидроксида натрия, %	Выход продукта, % от а. с. в., при продолжительности, ч				
	1	2	3	4	5
1,0	65,97	64,61	62,68	60,76	59,64
2,0	65,00	62,56	60,87	60,60	58,66
3,0	63,14	60,11	59,12	58,42	56,98
4,0	61,44	59,11	57,69	57,31	56,85
5,0	59,89	58,29	56,74	56,50	55,91

При двухстадийной обработке наблюдается постепенное снижение выхода целлюлозного продукта (содержание в нем альфа-целлюлозы и лигнина приведено на рис. 1 и 2) с ростом как концентрации гидроксида натрия, так и продолжительности щелочной варки. При использовании 1,0%-го раствора NaOH выход твердого остатка снижается с 66,0 % (1 ч) до 59,6 % (5 ч), при этом содержание альфа-целлюлозы составляет 96,4 и 93,3 % соответственно. При концентрации раствора щелочи 5,0 % выход твердого остатка снижается с 59,9 до 55,9 % за то же время, а содержание альфа-целлюлозы составляет 91,2 и 89,1 % соответственно. Это свидетельствует об удалении лигнина, гемицеллюлоз и частичной деструкции целлюлозы под действием более агрессивных условий.

Полученная щелочными методами целлюлоза более однородна и имеет высокое содержание альфа-целлюлозы, что подтверждается имеющимися данными [36].

Гемицеллюлозы в ходе исследований не определялись, поскольку под действием растворов минеральных кислот и щелочей при определенных параметрах обработки они почти полностью гидролизуются и удаляются из лигноцеллюлозного сырья [40], вследствие чего их остаточное содержание в конечном продукте незначительно и не требует количественного определения.

В практике оценки целлюлозных материалов наиболее широко применяется показатель белизны ISO (Brightness), определяемый как коэффициент диффузного отражения излучения с длиной волны 457 нм, который отражает степень приближения образца к идеальному белому цвету за счет высокой яркости, способности эффективно рассеивать свет и отсутствия заметного

цветового оттенка. Для измерения белизны целлюлозы применяли фотометрический прибор фотометр «КОЛИР», откалиброванный рабочими проверочными пластинами, источник освещения – А.

Изменение белизны целлюлозы после двухстадийной обработки в зависимости от продолжительности воздействия раствора гидроксида натрия различной концентрации отражено на рис. 3.

Анализ данных показывает, что двухстадийная обработка короткого волокна льна существенно повышает белизну целлюлозы. За первые 2 ч щелочной обработки происходит увеличение данного показателя, достигая максимальных значений при использовании 5,0%-го раствора. Это связано с интенсивным удалением окрашивающих компонентов – преимущественно лигнина, пигментов и экстрактивных веществ.

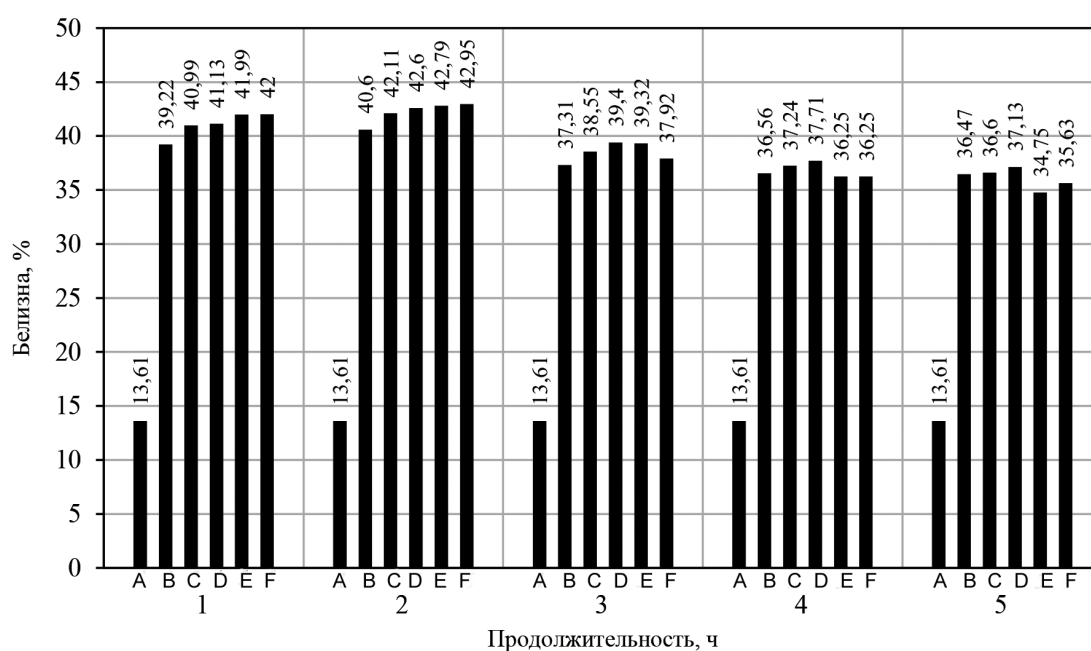


Рис. 3. Изменение белизны целлюлозы в зависимости от продолжительности воздействия раствора гидроксида натрия различной концентрации: А – исходное волокно; В – 1,0 %; С – 2,0 %; D – 3,0 %; E – 4,0 %; F – 5,0 %

Fig. 3. Change in cellulose brightness depending on the duration of treatment with sodium hydroxide solutions of different concentrations: A – untreated fiber; B – 1.0 %; C – 2.0 %; D – 3.0 %; E – 4.0 %; F – 5.0 %

Однако при увеличении продолжительности варки свыше 2 ч происходит постепенное снижение белизны, особенно при повышении концентрации щелочи (4,0–5,0 %): после 3 ч – на 8,1 % (в 1,0%-м растворе); 8,5 % (в 2,0%-м растворе); 7,51 % (в 3,0%-м растворе); 8,1 % (в 4,0%-м растворе); 11,7 % (в 5%-м растворе). Это обусловлено наличием остаточных продуктов деструкции лигнина, которые образуются в результате окислительных процессов, протекающих в щелочной среде при длительном воздействии. В результате проведения обширных исследований было выявлено, что образовавшиеся в процессе делигнификации лигниногенные фенольные соединения при дальнейшем окислении переходят в хиноны, которые придают целлюлозе устойчивый коричневый цвет [39].

На рис. 4 представлен внешний вид льняного волокна исходного и после двухстадийной кислотно-щелочной обработки.

Наблюдается значительное отличие внешнего вида между исходным образцом льняного волокна (рис. 4, а) и образцом, прошедшим двухстадийную обработку (рис. 4, б). Исходное короткое волокно льна-долгунца имеет темный коричнево-серый цвет, что согласуется с ранее полученными данными: содержанием лигнина (5,9 %) и низким значением белизны (13,6 %).

Все образцы, прошедшие двухстадийную кислотно-щелочную обработку, характеризуются светло-серым оттенком, при этом различия между ними по цвету незначительны, но при увели-

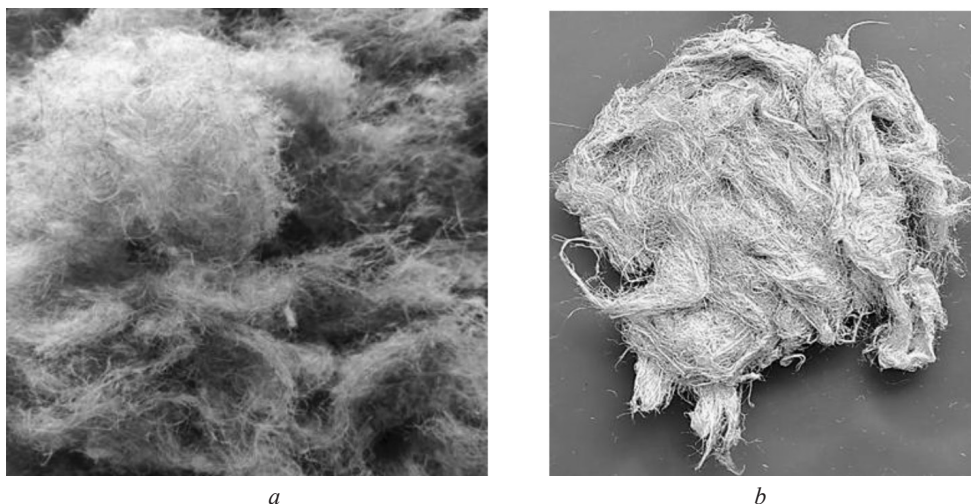


Рис. 4. Внешний вид исходного короткого волокна льна-долгунца (а) и льняного волокна после двухстадийной кислотнo-щелочной обработки (b)

Fig. 4. Appearance of the untreated short fiber of long-stem flax (a), and flax fiber after two-stage acid-base treatment (b)

чении концентрации щелочи и продолжительности варки приобретают более темно-серый цвет, что подтверждается экспериментальными данными о снижении белизны при длительной обработке (например, с 43,0 % при варке в 5,0%-м растворе щелочи 2 ч до 35,6 % при той же концентрации раствора за 5 ч (снижение на 7,4 %)).

Заклучение. Проведенные исследования показали, что двухстадийная кислотнo-щелочная обработка короткого льняного волокна обеспечивает эффективную делигнификацию: остаточное содержание лигнина снижается с 5,9 до 0,25 %. Это сопровождается существенным повышением белизны (до 43,0 %) и интенсивным удалением минеральных примесей (зольность снижается до 0,1–0,3 %).

В то же время установлено, что увеличение концентрации NaOH (4,0–5,0 %) и продолжительности варки свыше 2–3 ч приводит к частичной деструкции целлюлозы, что проявляется в снижении выхода продукта, уменьшении содержания альфа-целлюлозы и падении белизны вследствие образования окрашенных продуктов окисления лигнина и деструкции углеводов.

Таким образом, двухстадийная кислотнo-щелочная обработка короткого льняного волокна является перспективной альтернативой существующим способам получения целлюлозы, обеспечивая высокую степень очистки от лигнина и минеральных примесей, значительное повышение белизны и получение продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы.

Список использованных источников

1. Непенин, Ю. Н. Технология целлюлозы : в 3 т. / Ю. Н. Непенин. – М. : Лес. пром-сть, 1990. – Т. 2 : Производство сульфатной целлюлозы. – 600 с.
2. Непенин, Ю. Н. Технология целлюлозы : в 3 т. / Ю. Н. Непенин. – М. : Лес. пром-сть, 1976. – Т. 1 : Производство сульфитной целлюлозы. – 624 с.
3. Hoenich, N. A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future / N. A. Hoenich // BioResources. – 2006. – Vol. 1, № 2. – P. 270–280. <https://doi.org/10.15376/biores.1.2.270-280>
4. Материалы из нетрадиционных видов волокон: технологии получения, свойства, перспективы применения : монография / Е. Г. Смирнова, Е. М. Лоцманова, Н. М. Журавлева [и др.]. – Екатеринбург : Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2020. – 252 с.
5. Ресурсосберегающая технология получения технической целлюлозы из недревесного растительного сырья и области ее применения / А. В. Вураско, Е. И. Симонова, И. Г. Первова, А. Р. Минакова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2018. – № 2 (30). – С. 21–32.
6. Danielewicz, D. *Miscanthus × giganteus* stalks as a potential non-wood raw material for the pulp and paper industry. Influence of pulping and beating conditions on the fiber and paper properties / D. Danielewicz, B. Surma-Slusarska // Industrial Crops and Products. – 2019. – Vol. 141. – Art. 111744. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111744>

7. Meadow hay, *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby and *Silphium perfoliatum* L. as potential non-wood raw materials for the pulp and paper industry / M. Holler, A. Lunze, C. Wever [et al.] // *Industrial Crops and Products*. – 2021. – Vol. 167. – Art. 113548. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113548>
8. Высококачественные целлюлозы из различного вида сырья и управление процессом их получения / З. Т. Валишина, А. В. Косточко, О. Т. Шипина, А. А. Александров // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – № 21. – С. 29–31.
9. Валишина, З. Т. Целлюлоза на основе альтернативных источников отечественного сырья: целлюлоза из пенькового волокна / З. Т. Валишина, А. А. Александров, Е. Л. Матухин [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – № 2. – С. 259–262.
10. Химический состав волокна и костры лубяных культур и продуктов их щелочной делигнификации / А. А. Корчагина, Е. К. Гладышева, В. В. Будаева, Е. А. Скиба // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2023. – Т. 13, № 4. – С. 621–630. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-4-621-630>
11. Гисматулина, Ю. А. Целлюлоза из соломы льна-межеумка / Ю. А. Гисматулина // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2022. – № 3. – С. 377–386. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0301>
12. Manian, A. P. Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review / A. P. Manian, M. Cordin, T. Pham // *Cellulose*. – 2021. – Vol. 28, № 13. – P. 8275–8294. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04051-x>
13. Левданский, В. А. Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы / В. А. Левданский, А. В. Левданский, Б. Н. Кузнецов // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2014. – Т. 7, № 1. – С. 63–70.
14. Recent advancements in biological conversion of industrial hemp for biofuel and value-added products / A. Ji, L. Jia, D. Kumar, C. G. Yoo // *Fermentation*. – 2021. – Vol. 7, № 1. – P. 6. <https://doi.org/10.3390/fermentation7010006>
15. Шаршунов, В. А. Состояние льноводческой отрасли Республики Беларусь и пути повышения ее эффективности / В. А. Шаршунов, А. С. Алексеев, М. В. Цайц // *Вестник Белорусской государственной сельскохозяйственной академии*. – 2019. – № 2. – С. 267–271.
16. Захарчук, Д. Д. Комплексная переработка льна с получением инновационной продукции (обзор) / Д. Д. Захарчук, В. С. Болтовский // *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. – 2024. – № 2. – С. 77–91. <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2024-283-10>
17. Богданова, О. Ф. Особенности получения целлюлозы из льняного волокна моносультитным способом / О. Ф. Богданова, О. А. Горач // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2022. – № 1. – С. 183–187.
18. Каретникова, Н. В. Делигнификация льняной костры / Н. В. Каретникова, Л. В. Чендылова, Р. З. Пен // *Химия растительного сырья*. – 2018. – № 1. – С. 155–162. <https://doi.org/10.1425/8/j.cprm.2018012757>
19. Техническая целлюлоза из костры льна / Н. В. Каретникова, Л. В. Чендылова, Р. З. Пен, А. А. Муравицкая // *Решетневские чтения*. – 2017. – № 21-2. – С. 143–144.
20. Богданова, О. Ф. Переработка льняной соломы механо-химическим способом для получения качественной целлюлозы / О. Ф. Богданова, Т. Н. Головенко, А. В. Князев // *Праці Таврійського державного агротехнологічного університету*. – 2015. – Вып. 15, т. 1. – С. 48–56.
21. Закономерности процесса пероксидно-ацетатной делигнификации недревесного целлюлозосодержащего сырья в присутствии сернокислотного катализатора / Д. Ю. Арсеньева, Я. В. Казаков, Е. О. Окулова, А. Ю. Лагунов // *Известия вузов. Лесной журнал*. – 2019. – № 3. – С. 143–151. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.3.143>
22. Nailemariam, T. T. Production and characterization of pulp and paper from flax straw / T. T. Nailemariam, B. Woldeyes // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14. – Art. 24300. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-74096-y>
23. Захарчук, Д. Д. Изменение содержания основных биополимерных компонентов в коротком волокне льна-долгунца под действием базидиального гриба *Sporotrichum pulverulentum* БИМ F-111 / Д. Д. Захарчук, В. С. Болтовский // *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. – 2025. – № 2 (295). – С. 79–86. <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2025-295-11>
24. Алтекей, А. Б. Биодegradация лигнина соломы культурой гриба *Schizophyllum commune*, выделенной с поверхности дерева / А. Б. Алтекей, А. А. Сапарбекова, Е. А. Олейникова [и др.] // *Микробиология және вирусология*. – 2023. – № 1 (40). – С. 127–138. <https://doi.org/10.53729/MV-AS.2023.01.08>
25. Минаков, Д. В. Изучение химического состава субстрата после выращивания некоторых базидиальных грибов / Д. В. Минаков, А. Л. Верещагин, А. А. Синицына // *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности : материалы X Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием (Бийск, 24–26 мая 2017 г.)*. – Бийск, 2017. – С. 359–362.
26. Морыганов, П. А. Изучение влияния биодеструкторов на целлюлозу и природные примеси льноволокна / П. А. Морыганов, В. Н. Галашина, О. Ю. Кузнецов // *Химия растительного сырья*. – 2015. – № 2. – С. 225–237. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201502870>
27. Малюшевская, А. П. Получение целлюлозы из льняного волокна с использованием электроразрядной объемной кавитации / А. П. Малюшевская, П. П. Малюшевский, А. Н. Ющишина // *Электронная обработка материалов*. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 49–54. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3747835>
28. Болтовский, В. С. Применение метода автогидролиза-взрыва при переработке растительной биомассы (обзор) / В. С. Болтовский // *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. – 2021. – № 2 (247). – С. 5–12.
29. Putnina, A. Steam explosion as the pretreatment method of lignocellulosic biomass / A. Putnina, S. Kukle, J. Gravitis // *Scientific Journal of Riga Technical University*. – 2012. – № 7. – P. 80–83.

30. Просвирников, Д. Б. Исследование механизма паровзрывного диспергирования лигноцеллюлозного материала / Д. Б. Просвирников, Р. А. Халитов, В. А. Лашков // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 1. – С. 241–243.
31. Зиятдинова, Д. Ф. Разработка опытно-промышленной установки для разделения лигноцеллюлозного материала на компоненты методом высокотемпературного парового гидролиза / Д. Ф. Зиятдинова, Р. Г. Сафин, Д. Б. Просвирников // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 12. – С. 93–101.
32. Гисматулина, Ю. А. Азотнокислый способ получения целлюлозы (обзор) / Ю. А. Гисматулина, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2016. – Т. 1, № 4. – С. 174–178.
33. Гисматулина, Ю. А. Получение целлюлозы азотнокислым способом напрямую из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 160–163.
34. Шишонов, М. В. Азотнокислая варка и отбелка котонизированных волокон как способ выделения льняной ваты / М. В. Шишонов, В. И. Шадрин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, вып. 7. – С. 97–100.
35. Шипина, О. Т. Исследование влияния растворов азотной кислоты на свойства льняной целлюлозы / О. Т. Шипина, М. Р. Гараева, Н. С. Рогова // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 141–147.
36. Никитин, В. М. Теоретические основы делигнификации / В. М. Никитин. – М. : Лес. пром-сть, 1981. – 296 с.
37. Захарчук, Д. Д. Влияние параметров обработки льняного волокна азотной кислотой на содержание основных компонентов / Д. Д. Захарчук, В. С. Болтовский // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2025 : материалы Междунар. науч.-практ. конф. (Курск, 9 окт. 2025 г.). – Курск : ЮЗГУ, 2025. – С. 87–90.
38. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – Мн. : Экология, 1991. – 320 с.
39. Древесина как химическое сырье. История и современность. IV. Делигнификация древесины как путь получения целлюлозы. Часть II / Г. Н. Кононов, А. Н. Веревкин, Ю. В. Сердюкова, В. А. Жукова // Лесной вестник. – 2022. – Т. 26, № 2. – С. 69–84. <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-2-69-84>
40. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – 2-е изд., испр. – СПб. : Лань, 2010. – 624 с.

References

1. Nepenin Yu. N. *Technology of Cellulose. Vol. 2. Production of Kraft Pulp.*, Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1990. 600 p. (in Russian).
2. Nepenin Yu. N. *Technology of Cellulose. Vol. 1. Production of Sulfite Pulp.* Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1976. 624 p. (in Russian).
3. Hoenich N. A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future. *BioResources*, 2006, vol. 1, no. 2, pp. 270–280. <https://doi.org/10.15376/biores.1.2.270-280>
4. Smirnova E. G., Lotsmanova E. M., Zhuravleva N. M., Reznik A. S., Vurasko A. V., Driker B. N., Minakova A. R., et al. *Materials from Non-Traditional Fiber Types: Production Technologies, Properties, and Application Prospects*. Yekaterinburg, Ural State Forest Technical University, 2020. 252 p. (in Russian).
5. Vurasko, A. V., Simonova, E. I., Pervova, I. G., Minakova, A. R. Resource-Saving Technology for Producing Technical Cellulose from Non-Wood Plant Raw Materials and Its Application Areas. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika = PNRPU Bulletin, Applied ecology. Urban development*, 2018, no. 2 (30), pp. 21–32 (in Russian).
6. Danielewicz, D., Surma-Slusarska, B. *Miscanthus × giganteus* stalks as a potential non-wood raw material for the pulp and paper industry. Influence of pulping and beating conditions on the fiber and paper properties. *Industrial Crops and Products*, 2019, vol. 141, art. 111744. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111744>
7. Holler M., Lunze A., Wever C., Deutschle A. L., Stucker A., Fras N., Pestsova, E., Spiess A. C., Westhoff P., Pude R. Meadow hay, *Sida hermaphrodita* (L.) Rusby and *Silphium perfoliatum* L. as potential non-wood raw materials for the pulp and paper industry. *Industrial Crops and Products*, 2021, vol. 167, art. 113548. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113548>
8. Valishina, Z. T., Kostochko, A. V., Shipina, O. T., Aleksandrov, A. A. High-Quality Celluloses from Various Raw Materials and Process Control of Their Production. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 2014, no. 21, pp. 29–31 (in Russian).
9. Valishina Z. T., Aleksandrov A. A., Matukhin E. L., Khramova E. V., Kostochko A. V. Cellulose Based on Alternative Domestic Raw Materials: Cellulose from Hemp Fiber. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 2015, no. 2, pp. 259–262 (in Russian).
10. Korchagina A. A., Gladysheva E. K., Budaeva V. V., Skiba E. A. Chemical Composition of Bast Fiber and Shives of Bast Crops and Products of Their Alkaline Delignification. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2023, vol. 13, no. 4, pp. 621–630 (in Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-4-621-630>
11. Gismatulina Yu. A. Cellulose from Intermediate Flax Straw. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya = Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2022, no. 3, pp. 377–386 (in Russian). <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0301>
12. Manian A. P., Cordin M., Pham T. Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review. *Cellulose*, 2021, vol. 28, no. 13, pp. 8275–8294. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04051-x>

13. Levdansky V. A., Levdansky A. V., Kuznetsov B. N. Method for Producing a Cellulosic Product from Flax with High Alpha-Cellulose Content. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya = Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2014, vol. 7, no. 1, pp. 63–70 (in Russian).
14. Ji A., Jia L., Kumar D., Yoo C. G. Recent advancements in biological conversion of industrial hemp for biofuel and value-added products. *Fermentation*, 2021, vol. 7, no. 1, p. 6. <https://doi.org/10.3390/fermentation7010006>.
15. Sharshunov V. A., Alekseenko A. S., Tsayts M. V. Status of the Flax Industry in the Republic of Belarus and Ways to Improve Its Efficiency. *Vestnik Belorusskoi gosudarstvennoi selskokhozyaystvennoi akademii = Bulletin of the Belarusian State Agricultural Academy*, 2019, no. 2, pp. 267–271 (in Russian).
16. Zakharchuk D. D., Boltovsky V. S. Integrated Processing of Flax to Obtain Innovative Products (Review). *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Ser. 2, Khimicheskiye tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya = Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2, pp. 77–91 (in Russian). <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2024-283-10>
17. Bogdanova O. F., Gorach O. A. Features of Cellulose Production from Flax Fiber by the Monosulfite Method. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti = Proceedings of Higher Educational Institutions. Textile Industry Technology*, 2022, no. 1, pp. 183–187 (in Russian).
18. Karetnikova N. V., Chendylova L. V., Pen, R. Z. Delignification of Flax Shives. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya = Chemistry of Plant Raw Materials*, 2018, no. 1, pp. 155–162 (in Russian). <https://doi.org/10.1425 8/j cprm.2018012757>
19. Karetnikova N. V., Chendylova L. V., Pen R. Z., Muravitskaya A. A. Technical Cellulose from Flax Shives. *Reshetnev Readings*, 2017, no. 21-2, pp. 143–144 (in Russian).
20. Bogdanova O. F., Golovenko T. N., Knyazev A. V. Mechanochemical Processing of Flax Straw for High-Quality Cellulose Production. *Pratsi Tavriis'kogo derzhavnogo agrotekhnologichnogo universitetu*, 2020, iss. 15, vol. 1, pp. 48–56 (in Russian).
21. Arsen'yeva D. Yu., Kazakov Ya. V., Okulova E. O., Lagunov A. Yu. Regularities of Peroxide-Acetate Delignification of Non-Wood Cellulosic Raw Materials in the Presence of Sulfuric Acid Catalyst. *Lesnoy zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2019, no. 3, pp. 143–151 (in Russian). <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.3.143>
22. Hailemariam T. T., Woldeyes B. Production and characterization of pulp and paper from flax straw. *Scientific Reports*, 2024, vol. 14, art. 24300. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-74096-y>
23. Zakharchuk D. D., Boltovskiy V. S. Changes in the Content of Main Biopolymer Components in Short Fibers of Long-Stem Flax under the Action of the Basidiomycete Fungus *Sporotrichum pulverulentum* BIM F-111. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Ser. 2, Khimicheskiye tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya = Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 79–86 (in Russian). <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2025-295-11>
24. Altekey A. B., Saparbekova A. A., Oleinikova E. A., Seitmagzimov A. A., Mambaeva A. Sh. Biodegradation of Straw Lignin by a Culture of the Fungus *Schizophyllum commune* Isolated from Tree Surface. *Mikrobiologiya i virusologiya = Microbiology and Virology*, 2023, no. 1 (40), pp. 127–138 (in Russian). <https://doi.org/10.53729/MV-AS.2023.01.08>
25. Minakov D. V., Vereshchagin A. L., Sinitsyna A. A. Study of the Chemical Composition of Substrate after Cultivation of Certain Basidiomycete Fungi. *Tekhnologii i oborudovaniye khimicheskoy, biotekhnologicheskoy i pishchevoy promyshlennosti : materialy X Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiyem* [Technologies and Equipment for Chemical, Biotechnological and Food Industries : Proceedings of the 10th All-Russian Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists with International Participation]. Biysk, 2017, pp. 359–362 (in Russian).
26. Moryganov P. A., Galashina V. N., Kuznetsov O. Yu. Study of the Effect of Biodegraders on Cellulose and Natural Impurities in Flax Fibers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of Plant Raw Materials*, 2015, no. 2, pp. 225–237 (in Russian). <https://doi.org/10.14258/jcprm.201502870>
27. Malyushevskaya A. P., Malyushevskiy P. P., Yushchishina A. N. Production of Cellulose from Flax Fiber Using Electrical Discharge Volume Cavitation. *Elektronnaya obrabotka materialov = Electronic Processing of Materials*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 49–54 (in Russian). <https://doi.org/10.5281/zenodo.3747835>
28. Boltovskiy V. S. Application of Steam Explosion Autohydrolysis in Plant Biomass Processing (Review). *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Ser. 2, Khimicheskiye tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya = Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 5–12 (in Russian).
29. Putnina A., Kukle S., Gravitis J. Steam explosion as the pretreatment method of lignocellulosic biomass. *Scientific Journal of Riga Technical University*, 2012, no. 7, pp. 80–83.
30. Prosvirnikov D. B., Khalitov R. A., Lashkov V. A. Study of the Mechanism of Steam Explosion Dispersing of Lignocellulosic Material. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 2014, no. 1, pp. 241–243 (in Russian).
31. Ziatdinova D. F., Safin R. G., Prosvirnikov D. B. Development of a Pilot-Scale Unit for Fractionating Lignocellulosic Material by High-Temperature Steam Hydrolysis. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 2011, no. 12, pp. 93–101 (in Russian).
32. Gismatulina Yu. A., Budaeva V. V. Nitric Acid Method for Cellulose Production (Review). *Polzunovskiy vestnik*, 2016, no. 4, vol. 1, pp. 174–178 (in Russian).
33. Gismatulina Yu. A. Direct Nitric Acid Production of Cellulose from Intermediate Flax Straw. *Polzunovskiy vestnik*, 2014, no. 3, pp. 160–163 (in Russian).
34. Shishonok M. V., Shadrina V. I. Nitric Acid Cooking and Bleaching of Cottonized Fibers as a Method for Isolating Flax Wool. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech*, 2008, vol. 51, iss. 7, pp. 97–100 (in Russian).

35. Shipina O. T., Garaeva M. R., Rogova N. S. Study of the Effect of Nitric Acid Solutions on Flax Cellulose Properties. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of Kazan Technological University*, 2009, no. 6, pp. 141–147 (in Russian).
36. Nikitin V. M. *Theoretical Foundations of Delignification*. Moscow, Forest Industry Publ., 1981, 296 p. (in Russian).
37. Zakharchuk D. D. Effect of Nitric Acid Treatment Parameters on the Content of Main Components in Flax Fiber. *Fundamental'nyye i prikladnyye issledovaniya v oblasti khimii i ekologii – 2025 : materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Fundamental and Applied Research in Chemistry and Ecology – 2025: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference]. Kursk, YuZGU, 2025, pp. 87–90 (in Russian).
38. Obolenskaya A. V., El'nitskaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratory Works on Wood and Cellulose Chemistry*. Minsk, Ekologiya Publ., 1991. 320 p. (in Russian).
39. Kononov G. N., Verevkin A. N., Serdyukova Yu. V., Zhukova V. A. Wood as Chemical Feedstock. History and Modernity. IV. Delignification of Wood as a Pathway to Cellulose. Part II. *Lesnoy vestnik = Forestry Bulletin*, 2022, vol. 26, no. 2, pp. 69–84 (in Russian). <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-2-69-84>
40. Azarov V. I., Burov A. V., Obolenskaya A. V. *Chemistry of Wood and Synthetic Polymers*. Saint Petersburg, Lan' Publ., 2010. 624 p. (in Russian).

Информация об авторах

Захарчук Дарья Дмитриевна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bekzarichya@gmail.com

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Шишаков Евгений Павлович – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: eshishakov@mail.ru

Information about the authors

Zakharchuk Daria D. – Postgraduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bekzarichya@gmail.com

Boltovsky Valery S. – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Shishakov Evgeny P. – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: eshishakov@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 676.017.272

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-240-251>

Поступила в редакцию 09.02.2026

Received 09.02.2026

Я. В. Казаков¹, Д. Г. Чухчин¹, М. М. Ямова¹, В. Л. Флейшер²¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь**ПРИМЕНЕНИЕ ИК-НПВО-СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ОЦЕНКИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БУМАГИ**

Аннотация. Предложена и описана технология определения состава бумаги по волокну с применением ИК-НПВО-спектроскопии, позволяющая повысить скорость и репрезентативность измерения. Технология включает идентификацию микроскопическим методом волокон определенного вида в композиции бумаги и определение процентного содержания волокон, отличных от волокон лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы, используя полученные калибровочные зависимости. Применяли стандартные лабораторные отливки двух видов с различным составом по волокну: из хвойной и лиственной беленой товарной сульфатной целлюлозы (в соотношении 50 : 50 %) с добавлением беленой химико-термомеханической массы взамен лиственной и хвойной в количестве от 5 до 40 % и из небеленой сульфатной хвойной (21 ед. каппа) и лиственной (16 ед. каппа) целлюлозы, в композицию которой вводили небеленую целлюлозу из бамбука (17 ед. каппа) в количестве от 10 до 50 %. С использованием ИК-НПВО-спектроскопии установлено, что увеличение доли беленой химико-термомеханической массы или бамбуковой целлюлозы приводит к систематическим изменениям спектральных характеристик бумаги, обусловленным различиями в содержании и составе лигнина, гемицеллюлоз и экстрактивных веществ компонентов бумаги. Для количественной оценки изменений в спектрах выбраны соотношения интенсивностей аналитических полос, не зависящие от условий съемки спектра: 1 500, 1 400, 1 110 см⁻¹ для беленой химико-термомеханической массы и 1 070, 667, 1 736, 1 580 см⁻¹ для бамбуковой целлюлозы. На основе установленных калибровочных зависимостей получены уравнения регрессии, позволяющие определять содержание беленой химико-термомеханической массы или бамбуковой целлюлозы в образцах бумаги по соотношению интенсивностей аналитических полос в ИК-спектрах. Предложенный метод существенно превосходит традиционные химические и микроскопические подходы по скорости, воспроизводимости и трудозатратам и может быть полезен на целлюлозно-бумажных предприятиях для оперативного контроля композиций.

Ключевые слова: ИК-НПВО-спектроскопия, компонентный состав, бумага, целлюлоза, лигнин, неразрушающий анализ, беленая химико-термомеханическая масса, бамбуковая целлюлоза

Для цитирования. Применение ИК-НПВО-спектроскопии для оценки компонентного состава бумаги / Я. В. Казаков, Д. Г. Чухчин, М. М. Ямова, В. Л. Флейшер // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 240–251. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-240-251>

Ya. V. Kazakov¹, D. G. Chukhchin¹, M. M. Yamova¹, V. L. Fleisher²¹Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus**APPLICATION OF IR-ATR SPECTROSCOPY TO ASSESS THE COMPONENT
COMPOSITION OF PAPER**

Abstract. A technology for determining the fiber composition of paper using IR-ATR spectroscopy is proposed and described, allowing for increased rapidity and representativeness of the measurements. The technology includes microscopic identification of a certain type of fiber in the paper composition; and determination of the percentage content of fibers other than hardwood and softwood kraft pulp, using the obtained calibration dependencies. The experiment involved standard laboratory handmade sheets of two types with different fiber compositions: from softwood and hardwood bleached commercial kraft pulp (in a 50 : 50 ratio) with the addition of bleached chemical-thermomechanical pulp instead of hardwood and softwood in an amount of 5 to 40%; and from unbleached kraft softwood (kappa number 21) and hardwood (kappa number 16) pulp, into the composition of which unbleached bamboo pulp (kappa number 17) was introduced in an amount of 10 to 50 %. Using IR-ATR spectroscopy, it was found that an increase in the proportion of bleached chemical-thermomechanical pulp or bamboo pulp leads to systematic changes in the spectral characteristics of the paper, due to differences in the content and composition of lignin, hemicelluloses and extractive substances of the paper components. To quantitatively assess the changes in the spectra, the intensity ratios of the analytical bands were selected that are independent of the spectrum recording conditions: 1 500, 1 400, 1 110 cm⁻¹ for bleached chemical-thermomechanical pulp and 1 070, 667, 1 736, 1 580 cm⁻¹ for bamboo pulp. Based on the established calibration relationships, regression equations were derived for determining the bleached chemical-thermomechanical pulp or bamboo pulp content in paper samples based on the intensity ratio of analytical bands in IR spectra. The proposed method significantly outperforms traditional chemical and microscopic approaches in terms of speed, reproducibility, and labor costs and can be useful in pulp and paper mills for the rapid monitoring of compositions.

Keywords: IR-ATR spectroscopy, component composition, paper, cellulose, lignin, non-destructive analysis, bleached chemi-cal-thermomechanical pulp, bamboo pulp

For citation. Kazakov Ya. V., Chukhchin D. G., Yamova M. M., Fleisher V. L. Application of IR-ATR spectroscopy to assess the component composition of paper. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 240–251 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-240-251>

Введение. Бумага представляет собой листовой волокнистый материал, структура которого сформирована путем переплетения и связеобразования растительных волокон беспорядочным образом. Для производства целлюлозно-бумажных материалов используются волокнистые материалы преимущественно органического происхождения в виде древесных и недревесных волокон. Для того чтобы придать бумаге специфические свойства, применяют различные неволокнистые добавки, такие как отбеливатели, красители, проклеивающие вещества и наполнители [1].

Современная целлюлозно-бумажная промышленность производит широкий спектр бумаги и картона различного назначения. Потребительские и эксплуатационные свойства и внешний вид бумажной продукции варьируются в очень широких пределах для соответствия своему назначению. Различные свойства бумаге придают, как правило, путем подбора исходных полуфабрикатов, изменения параметров процессов производства бумаги, введения в бумажную массу различных вспомогательных веществ, отделки и поверхностной обработки бумаги [2].

Одним из общепринятых способов достижения необходимых свойств является использование в композиции бумаги или картона нескольких отличных по свойствам волокнистых полуфабрикатов. Традиционно в композицию бумаги включают листовую и хвойную целлюлозу, механические массы, в некоторых случаях – целлюлозу из недревесного сырья [3].

Техническая, особенно белая, целлюлоза, – это достаточно дорогостоящий материал, технология производства которого вызывает определенные нарекания с экологической точки зрения, поэтому производители бумаги пытаются заменить целлюлозу в композиции без ущерба качеству бумаги [4]. Например, введение в композицию бумаги белой химико-механической древесной массы позволяет снизить себестоимость продукции и пойти по пути ресурсосбережения. Так, при производстве химико-термомеханической массы (ХТММ) продукт имеет высокий выход из древесины [5]; исключены хлорсодержащие реагенты при отбелке; отсутствуют дурнопахнущие серосодержащие газовые выбросы в атмосферу.

Другим решением может стать использование целлюлозы из недревесного сырья, энерго- и ресурсоемкость получения которой понижена. В условиях интенсификации развития сотрудничества со странами БРИКС и АТЭС интересным решением является использование целлюлозы из бамбука [6].

Таким образом, представляется перспективным и практически используется частичная замена дорогостоящей целлюлозы на механические массы или недревесную целлюлозу в композиции некоторых видов бумаги и картона. Однако и в том, и в другом случае производители бумаги применяют технологические решения, компенсирующие снижение механических показателей продукции, повышение пухлости и впитывающей способности.

Каждый вид целлюлозного волокна обладает набором свойств и выполняет свою роль в формировании структуры и качества бумаги, поэтому в целом идентификация бумаги, анализ и оценка ее состава и структуры – это задача, постоянно возникающая при изучении возможностей применения определенного вида бумаги для специализированного использования.

Техника проведения качественного и количественного анализа состава бумаги по волокну стандартно определяется микроскопическим методом по ГОСТ 7500-85, в основе которого лежит различная окраска волокон разного вида, морфологии, происхождения и способа выделения, при введении в микропрепарат специальных реактивов и красителей. В данном случае определяют вид волокон и их процентное содержание. Качественный анализ состава бумаги проводят путем рассмотрения под микроскопом препаратов, окрашенных красителем, например хлор-цинк-йодом.

На рис. 1 представлены микрофотографии, полученные на исследовательском микроскопе высокого разрешения ImagerM2m Carl Zeiss при 100-кратном увеличении. Хорошо видны визуальные отличия в морфологии листовых, хвойных, бамбуковых волокон и волокон ХТММ, а по цвету окраски хорошо различаются белая целлюлоза и ХТММ.

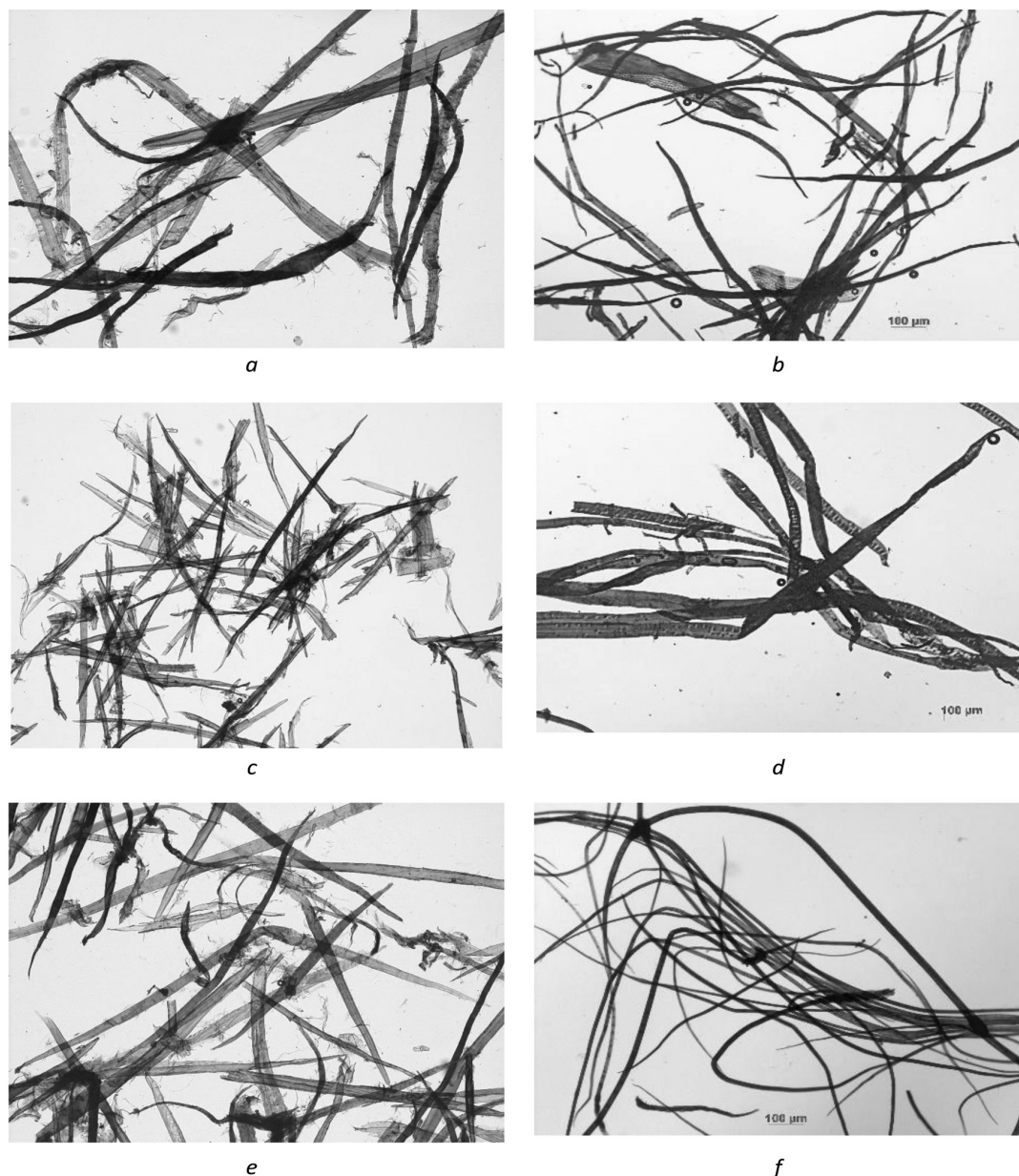


Рис. 1. Микрофотографии целлюлозных волокон, составляющих композицию бумаги:
a, c, e – белая бумага; *b, d, f* – небеленая целлюлоза; *a* – смесь лиственных и хвойных волокон 50 : 50 %;
b – лиственная целлюлоза; *c* – лиственная БХТММ; *d* – хвойная целлюлоза; *e* – смесь лиственной,
 хвойной и БХТММ; *f* – волокна небеленой целлюлозы из бамбука

Fig. 1. Microphotographs of cellulose fibers comprising the paper composition: *a, c, e* – white paper; *b, d, f* – unbleached pulp; *a* – mixture of hardwood and softwood fibers 50 : 50 %; *b* – hardwood pulp; *c* – hardwood BCTMP; *d* – softwood pulp; *e* – mixture of hardwood, softwood, and BCTMP; *f* – fibers of unbleached pulp from bamboo

Количественное определение волокнистых полуфабрикатов, входящих в состав бумаги, может быть выполнено путем подсчета волокон. Данный метод достаточно трудоемкий, времязатратный и не эффективен при анализе большого количества образцов бумаги. Для получения надежного результата его должен выполнять высококвалифицированный персонал.

В связи с этим существует объективная потребность в разработке простых и экспрессных способов определения содержания этих компонентов, среди которых ИК-спектроскопия представляется подходящим и привлекательным методом.

В мировой научной практике при изучении свойств, строения и химического состава различных материалов широко используется ИК-спектроскопия, и целлюлозосодержащие материалы

растительного происхождения не являются исключением. Известно, что применение ИК-спектроскопии для определения состава древесины началось еще во второй половине XX в. под руководством Б. Н. Карклина [7, 8]. В настоящее время область применения ИК-спектроскопии охватывает многие аспекты технологии целлюлозно-бумажного производства, а сам метод позволяет выполнить анализ свойств растительного сырья, химических вспомогательных веществ, состава бумаги и наполнителя, мониторинга изменения свойств бумаги во времени [9]. Так как бумага является многокомпонентным материалом, то ее инфракрасный спектр представляет собой сумму спектров отдельных компонентов. При этом важно найти способ корректного выделения спектров индивидуальных компонентов из общего экспериментального спектра.

Известен опыт использования ИК-спектроскопии, например, для контроля процесса сульфитной варки. Некоторые ученые [10] в ходе варки определяли остаточное содержание лигнина в варочном растворе и вычисляли число Каппа на различных этапах технологического процесса. По результатам ими предложен механизм прогнозирования варочного процесса на основе модели числа Каппа.

Есть примеры применения ИК-спектроскопии для оценки свойств различных видов бумаги и качества оттиска при печати, где объектами анализа выступают бумага из целлюлозных волокон, используемая для переплетов, печати этикеток, и мелованный картон [11]. Получение ИК-спектров в разных точках поверхности и изучение полос поглощения образцов бумаги дали возможность прогнозирования качества оттиска при печати.

ИК-спектроскопия также успешно используется для оценки содержания лигнина в растительных волокнах, составляющих композицию бумаги [12].

При производстве волокнистых полуфабрикатов наблюдаются колебания породного состава, что напрямую влияет на физико-механические свойства технической целлюлозы. Е. О. Окулова, А. В. Гурьев, М. А. Холмова исследовали возможность быстрого определения породного состава листовых волокнистых полуфабрикатов из осины и березы с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) ИК-Фурье-спектроскопии при получении экспресс-данных о долях осины и березы в образце прямо с поверхности целлюлозных отливок без дополнительной подготовки проб [13].

Таким образом, ИК-спектроскопия является широко распространенным методом для оценки состава и свойств целлюлозно-бумажных материалов растительного происхождения [14]. Этот метод достаточно эффективен, для анализа требуется небольшое количество материала, а сама процедура не занимает много времени. Использование ее модификации в НПВО-технологии расширяет возможности для исследования волокнистых целлюлозных материалов [15], однако для анализа композиции бумаги как многокомпонентной системы на основе растительных волокон различного происхождения, способа выделения и обработки сведений в литературе приводится недостаточно. Простота пробоподготовки, доступность аппаратуры и экспрессность делает ИК-НПВО-спектроскопию полезным инструментом для исследования целлюлозно-бумажных материалов, с помощью которого можно быстро получить качественные и количественные данные.

Целью настоящей работы является оценка возможности применения ИК-НПВО-спектроскопии для количественной оценки компонентного состава бумаги с известным качественным составом по волокну.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования использовали изготовленные стандартные лабораторные отливки с различным компонентным составом по волокну. Было изготовлено два вида лабораторных образцов: из беленой хвойной и лиственной товарной сульфатной целлюлозы (в соотношении 50 : 50 %) с добавлением БХТММ взамен лиственной и хвойной; из небеленой сульфатной хвойной (21 ед. каппа) и лиственной (16 ед. каппа) целлюлозы. Дополнительно в композицию вводили небеленую целлюлозу из бамбука (17 ед. каппа) [6].

Композиция составлялась до размолла. Размол выполнялся совместный на мельнице Йокро до степени помола 40 °ШР, суммарная навеска 16 г по а. с. в. составлялась из воздушно-сухих полуфабрикатов. Составленные смеси подвергались совместному роспуску в гидроразбивателе при концентрации 1,5 % и затем обезвоживались на воронке Бюхнера с тряпичным фильтром до концентрации 6 %. Параллельно для сравнения выполняли размол каждого из использованных полуфабрикатов, то есть при их 100%-м содержании в бумажной массе.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия), приставка НПВО GladiATR (Pike Tech., США), материал кристалла НПВО – искусственный алмаз. Условия: строгая поляризация ИК-излучения, диапазон записи спектров – 4 000–400 см⁻¹, разрешение – 4 см⁻¹, количество параллельных сканирований образца – 128. Для обработки спектров использовали программное обеспечение, позволяющее проанализировать изменения в спектре и построить зависимости отношения интенсивности поглощения полос различных функциональных групп от условий проведения анализа [16].

Для подтверждения наличия волокон различного вида в составе бумаги предварительно проводился микроскопический анализ с применением цифрового микроскопа Carl Zeiss Axio Imager M2m, Германия [17] (см. рис. 1). На снимках отчетливо прослеживается наличие различных волокон – хвойных, лиственных и БХТММ (см. рис. 1, е) для белой бумаги и бамбуковых (рис. 1, f) в небеленой бумаге, однако количественную оценку содержания БХТММ или бамбуковой целлюлозы с помощью микроскопического метода осуществить достаточно сложно.

Результаты и их обсуждение. Оценка компонентного состава белой бумаги с БХТММ в композиции с применением ИК-НПВО-спектроскопии. Поскольку основная область применения ИК-спектроскопии – это определение химического состава различных веществ, то изменение химического состава бумаги за счет введения в нее БХТММ должно привести к изменениям в спектре бумаги.

БХТММ представляет собой перспективный вид древесных волокнистых полуфабрикатов (ВПФ) с высоким выходом продукции, превышающим 85 %. Этот материал получают путем комбинации химической, термической и механической обработки древесины, что позволяет сохранять значительную часть исходного сырья и обеспечивать экономическую эффективность производства. В настоящее время БХТММ активно производится в Китае, где на 34 предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) функционирует более 50 технологических линий. Общая производительность этих линий достигает 10,73 млн т в год. На 25 из указанных линий полуфабрикат получают из древесины тополя или смеси тополя и эвкалипта, что подчеркивает адаптивность технологии к доступным видам сырья [18].

Традиционно БХТММ применяется для изготовления газетной бумаги, белых сортов бумаги для печати, а также в составе композиций для тароупаковочного картона. Однако в условиях снижения спроса на печатные виды бумаги и одновременного роста мирового производства ВПФ высокого выхода (преимущественно в Китае) возникает необходимость в исследовании новых областей применения этого материала. Дополнительно перспективы развития БХТММ связаны с ее использованием в экологически ориентированных производствах. Благодаря высокому выходу и возможности отбеливания без значительных потерь волокон БХТММ может быть интегрирована в производство биоразлагаемых упаковочных материалов, композитных панелей для строительства и даже в текстильную промышленность для создания волокнистых армирующих добавок. Такие новые области применения позволят не только диверсифицировать рынки сбыта, но и будут способствовать устойчивому развитию отрасли, минимизируя отходы и оптимизируя ресурсопотребление [18].

В табл. 1 приведены литературные данные по компонентному составу волокнистых полуфабрикатов, использованных в ходе эксперимента [19–22]. Целлюлозные материалы – беленая сульфатная целлюлоза (хвойная, лиственная) и БХТММ – отличаются главным образом содержанием остаточного лигнина, а отличия в составе гемицеллюлоз и экстрактивных веществ менее существенны.

Таблица 1. Компонентный состав беленых полуфабрикатов

Table 1. Component composition of bleached pulp samples

Компонент	Лиственная беленая целлюлоза	Хвойная беленая целлюлоза	Лиственная (осиновая) БХТММ
Целлюлоза, %	75,0–76,0	80,0–82,0	58–62
Лигнин, %	0,5–1,0	0,5–1,0	20–22
Гемицеллюлозы, %:			
гексозаны	21,9–22,3	14,0–14,5	18–20
пентозаны	0,2–0,3	7,0–7,1	4–5
	21,7–22,0	7,0–7,5	14–16
Экстрактивные вещества, %	до 0,5	до 0,5	1,0–1,5
Зола, %	до 0,3	до 0,3	до 0,5

Изменение композиции отливок бумаги по волокну за счет увеличения доли БХТММ привело к появлению изменений в полученных ИК-спектрах (рис. 2).

ИК-спектр бумаги является сложной суперпозицией полос поглощения множества химических функциональных групп. Кроме того, количественный анализ ИК-НПВО-спектра затруднен тем, что интенсивность поглощения зависит от структуры поверхности и силы прижатия образца к алмазному окну, поэтому для количественного анализа возможно использование только измерения отношений интенсивностей полос при разных длинах волн, которые зависят только от химического состава бумаги. Выделить участок спектра, носящийся к одной группе и не пересекающийся с другой, крайне сложно.

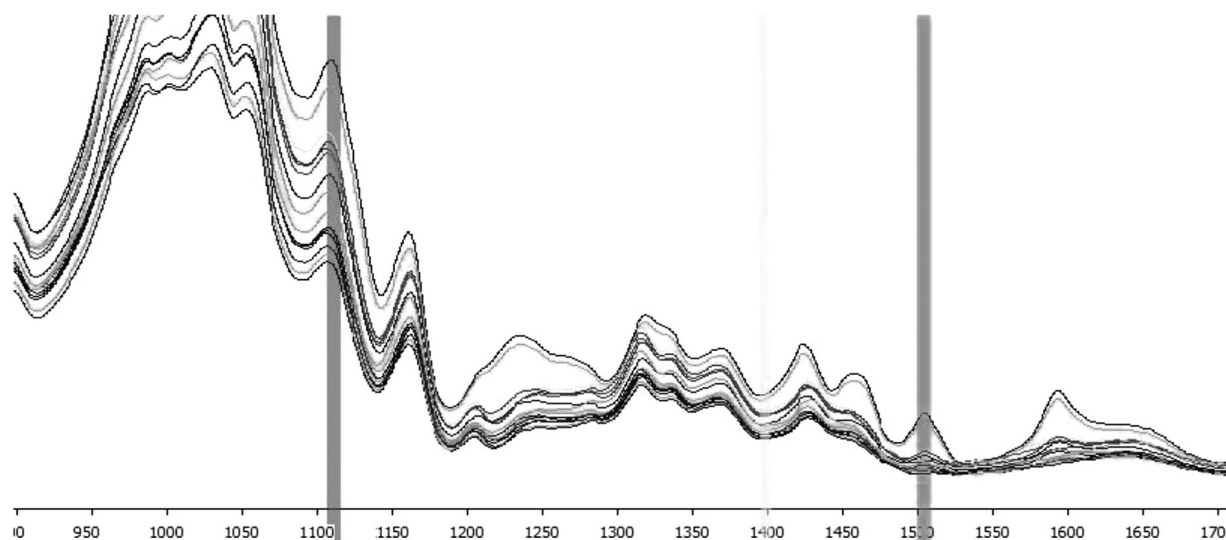


Рис. 2. Фрагмент спектров бумаги из беленой сульфатной целлюлозы с долей БХТММ от 0 до 100 % (выделены области 1 500, 1 400 и 1 110 см^{-1})

Fig. 2. Fragment of spectra of paper made from bleached kraft pulp with a BCTMP fraction from 0 to 100 % (highlighting the regions at 1 500, 1 400 and 1 110 cm^{-1})

Часто оказывается, что такой участок находится не на максимуме пика, а на его склоне. Для обнаружения таких участков разработана программа [16]. В нее загружается серия спектров и некоторая величина, корреляционную связь с которой требуется найти. Проверке подвергаются все области спектра, в нашем случае – процентный состав композиции бумаги с соответствующими спектрами. В результате расчета возможно обнаружение участков спектра, зависящих от процентного состава композиции и некоторого базового участка, относительно которого можно производить расчет.

Для анализа приняты полосы поглощения, соответствующие основным структурам компонентов волокнистых полуфабрикатов. Полоса поглощения 1 500 см^{-1} относится к валентным ароматическим скелетным колебаниям С–С-связей, которые характерны для лигнина, область 1 400 см^{-1} – к деформационным колебаниям С–Н-связей, в большей степени структур углеводов полимеров. Область 1 110 см^{-1} соответствует С–О-колебаниям пиранозного кольца, что характерно для углеводов [17, 20]. При увеличении доли БХТММ изменяется соотношение углеводы / лигнин и происходит изменение отношений D_{1500}/D_{1400} и D_{1500}/D_{1100} , где D – оптическая плотность). Обработка серий спектров с применением программного обеспечения [23] показало наличие прямой корреляционной зависимости между содержанием БХТММ в бумаге и соотношением интенсивностей полос поглощения D_{1500} и D_{1400} , а также D_{1500} и D_{1100} (табл. 2).

Зависимости, представленные на рис. 3, свидетельствуют о существовании тесных корреляционных зависимостей, что подтверждается величиной достоверности аппроксимации R^2 , которая превышает 0,99 для соотношения D_{1500}/D_{1400} , и почти достигает 0,98 для соотношения D_{1500}/D_{1100} .

Таблица 2. Влияние доли БХТММ в композиции бумаги на отношения интенсивностей полос поглощения ИК-спектров

Table 2. The influence of the proportion of BCTMP in the paper composition on the intensity ratios of the absorption bands of the IR spectra

Доля БХТММ в образце, %	Отношения интенсивностей полос ИК-спектров	
	D_{1500}/D_{1400}	D_{1500}/D_{1100}
0	0,08428	0,36371
0	0,09148	0,37833
5	0,10029	0,42244
5	0,09913	0,40340
10	0,10571	0,42269
10	0,10346	0,41568
15	0,10110	0,41777
15	0,09925	0,41526
20	0,11091	0,45597
20	0,10587	0,43991
30	0,11370	0,48574
30	0,11416	0,48606
40	0,12101	0,53097
40	0,12186	0,52769
100	0,18287	0,76874
100	0,18091	0,75120

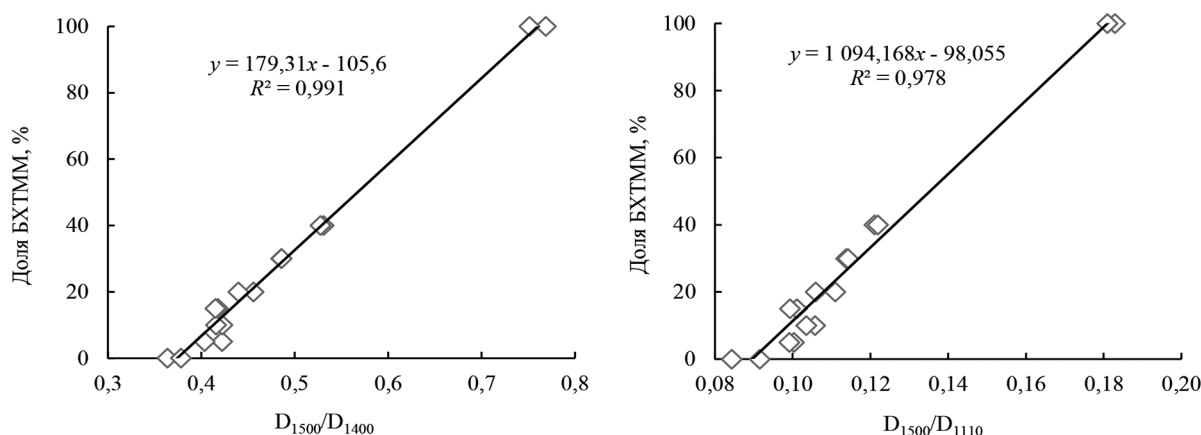


Рис. 3. Калибровочные зависимости для оценки содержания БХТММ в бумаге

Fig. 3. Calibration curves for assessing the BCTMP content in paper

На основании калибровочных графиков получены уравнения регрессии, позволяющие по соотношению интенсивности аналитических полос на ИК-спектрах определить содержание БХТММ в образце бумаги: $\%_{\text{БХТММ}} = 179,3 \cdot D_{1500/1400} - 105,6$; $R^2 = 0,991$; $\%_{\text{БХТММ}} = 1\,094,2 \cdot D_{1500/1100} - 98,1$; $R^2 = 0,978$.

Полученные калибровочные модели открывают возможность неdestructивного экспресс-анализа состава бумаги. Высокие значения R^2 (0,991 и 0,978) подтверждают линейность зависимости между спектральными характеристиками и долей БХТММ в широком диапазоне концентраций (0–100 %). Это позволяет использовать ИК-спектроскопию как альтернативу трудоемким методам, существенно сокращая время анализа и исключая необходимость подготовки проб.

Оценка компонентного состава небеленой упаковочной бумаги с бамбуковой целлюлозой в композиции с применением ИК-НПВО-спектроскопии. Для отечественной ЦБП расширение сырьевой базы возможно за счет использования экономически выгодных волокнистых полуфабрикатов из быстрорастущих растений, обитающих в странах БРИКС и АТЭС.

Так, интересным набором структурно-размерных свойств обладает целлюлоза из бамбука [24]. Исследования небеленой целлюлозы из бамбука *Bambusa blumeana* (Вьетнам) показали, что ее структурно-морфологические свойства отличны от свойств северных лиственных и хвойных целлюлоз. По сравнению с лиственной целлюлозой волокна бамбука более длинные (1,8 мм против 1,0 мм) и менее широкие (17 мкм против 26 мкм), более изогнутые (фактор формы 87,5 против 92,5) и имеют больше изломов (0,42 против 0,29). Волокна бамбука короче хвойной целлюлозы (1,8 против 2,5 мм), с меньшей шириной (17 против 30 мкм), чуть более изогнутые (фактор формы 87,5 против 86) и имеют больше изломов (0,42 против 0,35 на 1 мм) [6]. Таким образом, целлюлоза из бамбука обладает длинными, тонкими и изогнутыми волокнами, которые самостоятельно формируют пухлую структуру, обладающую высоким сопротивлением раздиранию и хорошей растяжимостью.

В табл. 3 приведены литературные данные по компонентному составу небеленых волокнистых полуфабрикатов, использованных в эксперименте [19–22, 25]: небеленая сульфатная хвойная (21 ед. каппа) и лиственная (16 ед. каппа) целлюлоза, к которой вводили небеленую целлюлозу из бамбука (17 ед. каппа) [24].

Таблица 3. Компонентный состав небеленых волокнистых полуфабрикатов

Table 3. Component composition of unbleached fiber pulp samples

Компонент	Лиственная небеленая целлюлоза	Хвойная небеленая целлюлоза	Бамбуковая небеленая
Целлюлоза, %	74–75	79–81	76–82
Лигнин, %	2–3	3–4	3,5–4,5
Гемицеллюлозы, %	21–22	10–11	12–14
Экстрактивные вещества, %	0,5	2–5	1–3
Зола, %	0,5–1,0	0,5–2,0	1,0–2,5

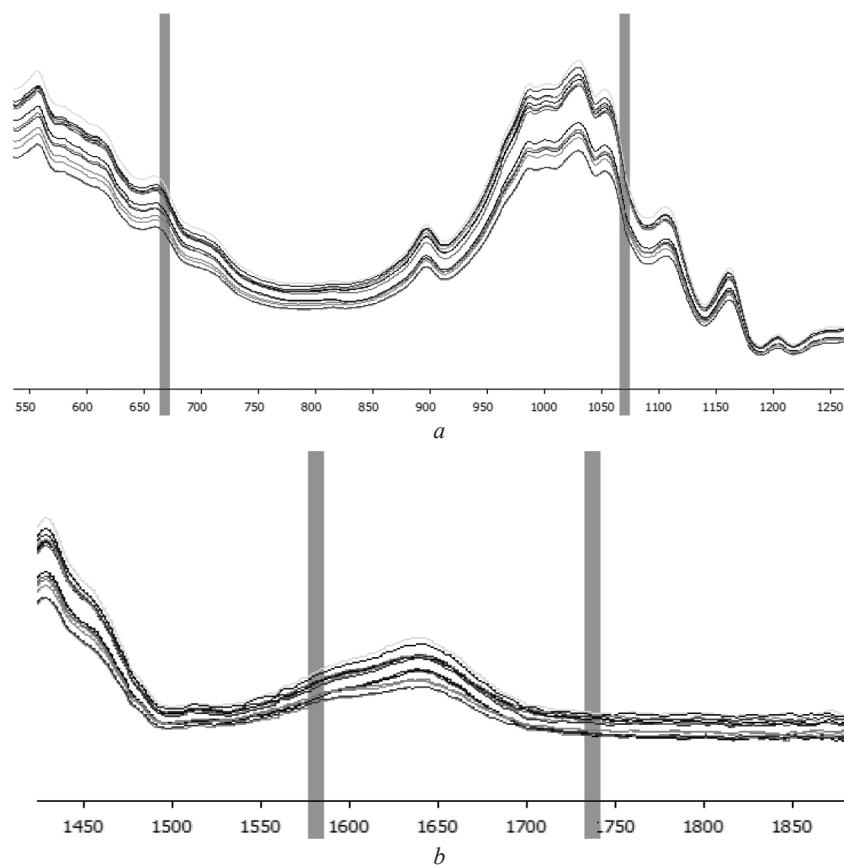


Рис. 4. Фрагменты спектров бумаги из небеленой сульфатной целлюлозы с долей бамбуковой целлюлозы от 0 до 100 %, выделены области: *a* – 667 и 1 070 см^{-1} ; *b* – 1 580 и 1 736 см^{-1}

Fig. 4. Fragments of spectra of paper made from unbleached sulfate pulp with a bamboo pulp fraction from 0 to 100 %, highlighting the regions: *a* – 667 and 1 070 cm^{-1} ; *b* – 1 580 and 1 736 cm^{-1}

При введении в композицию бумаги небеленой целлюлозы из бамбука в ней появляются компоненты, характерные для недревесной целлюлозы, что привело к изменениям в полученных ИК-спектрах (рис. 4). Для анализа приняты полосы поглощения, соответствующие основным структурам компонентов небеленых волокнистых полуфабрикатов. Поскольку использованы целлюлозы с примерно одинаковым выходом и содержанием лигнина, то изменения в спектрах могут быть связаны с другой природой бамбука, который относится к недревесному растительному сырью. Полоса $1\,070\text{ см}^{-1}$ соответствует С–О-скелетным колебаниям глюкопиранозного кольца углеводов. Область 667 см^{-1} относится к деформационным колебаниям С–Н-связей (внеплоскостные О–Н-связи), $1\,736\text{ см}^{-1}$ – к валентным колебаниям С=О-связей в карбонильных и карбоксильных группах, $1\,580\text{ см}^{-1}$ – к скелетным колебаниям бензольного кольца остаточного лигнина.

Зависимости, представленные на рис. 5, свидетельствуют о существовании корреляционных зависимостей, теснота которых несколько меньше, чем в случае смесей с БХТММ, что отражается в величине достоверности аппроксимации R^2 , которая превышает 0,97 для соотношения D_{1079}/D_{667} и для соотношения D_{1736}/D_{1580} .

Таблица 4. Влияние доли бамбуковой целлюлозы в композиции бумаги на отношения интенсивностей полос поглощения ИК-спектров

Table 4. The influence of the proportion of bamboo cellulose in the paper composition on the intensity ratios of the absorption bands of the IR spectra

Доля бамбуковой целлюлозы, %	Отношения интенсивности пиков ИК-спектров	
	D_{1070}/D_{667}	D_{1736}/D_{1580}
0	1,04506	0,55579
0	1,03519	0,56032
10	1,02366	0,57532
10	1,02233	0,58908
30	1,06368	0,62221
30	1,06120	0,61808
40	1,10250	0,64607
40	1,09502	0,64982
50	1,11069	0,65167
50	1,10867	0,65565
100	1,17531	0,67816
100	1,18470	0,67970

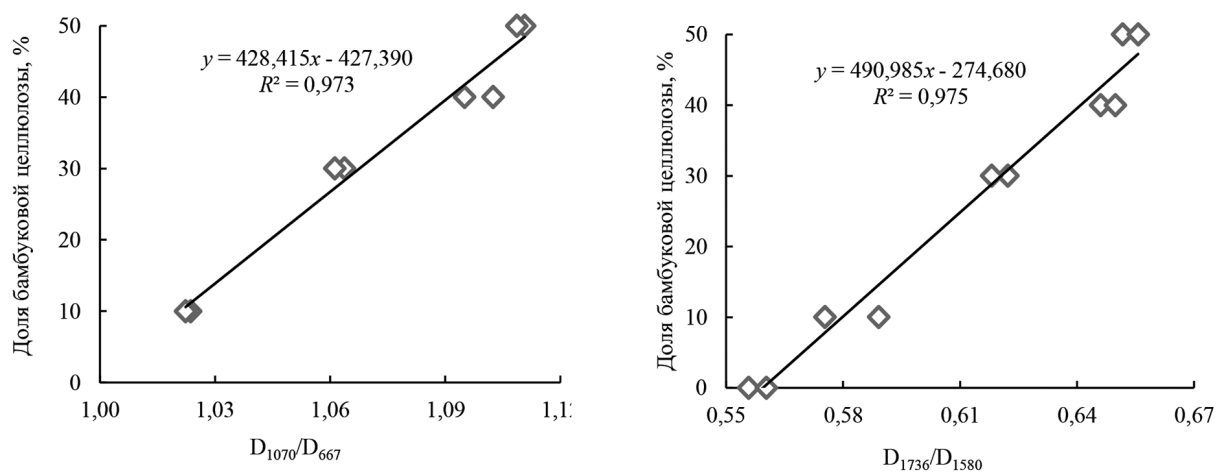


Рис. 5. Калибровочные зависимости для оценки содержания бамбуковой целлюлозы в бумаге

Fig. 5. Calibration curves for assessing the bamboo pulp content in paper

На основании калибровочных графиков (см. рис. 5) получены уравнения регрессии, позволяющие по соотношению интенсивности аналитических полос на ИК-спектрах определить содержание бамбуковой целлюлозы в образце бумаги: $\%_{\text{Бамбук}} = 428,4 \cdot D_{1070/667} - 427,4$; $R^2 = 0,973$; $\%_{\text{Бамбук}} = 491,0 \cdot D_{1736/1580} - 274,7$; $R^2 = 0,975$.

Выводы. Показана применимость ИК-НПВО-спектроскопии для оценки компонентного состава бумаги. Установлены калибровочные зависимости, позволяющие определять в композиции бумаги долю компонентов, отличных от хвойной и лиственной целлюлозы: БХТММ в белой бумаге и целлюлозы из бамбука в небеленой бумаге.

Предложена технология определения состава бумаги по волокну с применением ИК-НПВО-спектроскопии, позволяющая повысить экспрессность и репрезентативность измерения.

Технология включает идентификацию микроскопическим методом волокон определенного вида в композиции бумаги; определение процентного содержания волокон, отличных волокон лиственной и хвойной сульфатной целлюлозы, используя полученные калибровочные зависимости.

Список использованных источников

1. Использование наполнителей в технологии газетной бумаги / А. А. Пенкин, О. А. Новосельская, А. А. Князев [и др.] // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 216–219.
2. Флейшер, В. Л. Особенности применения эмульсий димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот в целлюлозных и макулатурных суспензиях для получения высококачественных видов бумаги и картона / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Ж. С. Шашок // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 237–250. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-237-250>
3. Захарчук, Д. Д. Комплексная переработка льна с получением инновационной продукции (обзор) / Д. Д. Захарчук, В. С. Болтовский // Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2024. – № 2. – С. 77–91. <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2024-283-10>
4. Лысаченкова, М. М. Бумагообразующие свойства беленых волокнистых полуфабрикатов высокого выхода с пониженной ресурсоемкостью / М. М. Лысаченкова, Я. В. Казаков // Экологические аспекты современных технологий в химико-лесном комплексе : сб. науч. материалов I и II науч.-практ. конф. / Федер. исслед. центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н. П. Лаврова УрО РАН. – Архангельск, 2024. – С. 80–85.
5. Термомеханическая масса с использованием в ее композиции сосны обыкновенной, произрастающей на территории Республики Беларусь / Е. В. Дубоделова, С. И. Шпак, А. А. Пенкин [и др.] // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – № 1 (229). – С. 204–213.
6. Kazakov, Ya. V. Structural-Dimensional Properties of Plant Fibers with Combined Grinding of Conifer, Deciduous, and Bamboo Pulp / Ya. V. Kazakov, M. M. Lysachenkova, H. M. Khoa // Fibre Chemistry. – 2024. – Vol. 55 (6). – P. 380–385. <https://doi.org/10.1007/s10692-024-10496-0>
7. Карклинь, Б. Н. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. VI. Определение содержания лигнина в препаратах сульфатной целлюлозы по ИК-спектрам / Б. Н. Карклинь, А. П. Трейманис, В. С. Громов // Химия древесины. – 1975. – № 2. – С. 52.
8. Карклинь, В. Б. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. XII. Спектрохимические корреляции и их применение к анализу лигнина в древесине / В. Б. Карклинь, Я. А. Эйдус, З. Н. Крейцберг // Химия древесины. – 1977. – № 4. – С. 90.
9. Kaparaju, P. Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pre-treatment processes of wheat straw and corn stover / P. Kaparaju, C. Felby // Bioresource Technology. – 2010. – Vol. 101, № 9. – P. 3175–3181. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.008>
10. Wenhao, S. Measuring and Controlling Model of Pulp Kappa Number with Spectroscopy during Batch Sulfite Pulping Process / S. Wenhao, C. Xiaoquan // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48, № 19. – P. 8980–8984. <https://doi.org/10.1021/ie900327a>
11. Варепо, Л. Г. Исследование свойств бумаг методом ИК-спектроскопии / Л. Г. Варепо // Фундаментальные исследования. – 2007. – № 12-3. – С. 463–464.
12. Деркачева, О. Ю. Оценка содержания лигнина в волокнах бумаги по данным ИК-спектроскопии отражения / О. Ю. Деркачева, Д. О. Цыпкин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84, № 6. – С. 993–999.
13. Окулова, Е. О. Оценка соотношения волокон осины и березы в целлюлозных полуфабрикатах методом ИК-Фурье-спектроскопии / Е. О. Окулова, А. В. Гурьев, М. А. Холмова // Системы. Методы. Технологии. – 2021. – № 3 (51). – С. 122–128.
14. Методы исследования древесины и ее производных : учеб. пособие / Н. Г. Базарнова, Е. В. Карпова [и др.] ; ред. Н. Г. Базарнова. – Барнаул : Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – 160 с.
15. Окулова, Е. О. Совершенствование технологического контроля породного состава в производстве целлюлозы из лиственной древесины : дис. ... канд. техн. наук : 4.3.4 / Окулова Елена Олеговна ; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Архангельск, 2023. – 144 с.

16. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU 2018661852. Программа для корреляционного анализа серий ИК-спектров : № 2018616255. Реестр программ для ЭВМ : опубл. 20.08.2018 / Чухчин Д. Г. ; заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО САФУ (RU).
17. Практикум по технологии бумаги: часть 1. Анализ полуфабрикатов, химикатов и бумажной массы : учеб. пособие / Е. В. Дернова, В. В. Гораздова, А. В. Гурьев [и др.]. – Архангельск : Изд-во САФУ, 2022. – 88 с.
18. Переработка волокнистых полуфабрикатов высокого выхода / В. Н. Иванова, Д. Ю. Уварова, Л. Г. Махотина, Э. Л. Аким // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2017. – № 6. – С. 145–150. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.6.145>
19. Midinfrared FT-IR as a tool for monitoring herbaceous biomass composition and its conversion to furfural / A. M. Raspolli Galletti, A. D'Alessio, D. Licursi [et al.] // Journal of Spectroscopy. – 2015. – Vol. 2015. – Art. 719042. <https://doi.org/10.1155/2015/719042>
20. Определение лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы в растительных материалах с помощью ИК-Фурье-спектроскопии / С. Г. Кострюков, Х. Б. Матякубов, Ю. Ю. Мастерова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, № 6. – С. 496–506. <https://doi.org/10.31857/S0044450223040102>
21. Алешина, Л. А. Исследование структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения / Л. А. Алешина, Н. В. Мелех, А. Д. Фофанов // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 31–59.
22. Биокаталитическая конверсия сульфатной целлюлозы с применением комплекса целлюлоз *Penicillium verruculosum* / Е. В. Новожилов, И. Г. Синельников, А. С. Аксенов [и др.] // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 15, № 5. – С. 78–83.
23. Гляд, В. М. Характеристика остаточного лигнина сульфатной целлюлозы / В. М. Гляд, Д. А. Пономарев, Н. К. Политова // Химия растительного сырья. – 2010. – № 4. – С. 51–56.
24. Хоанг, М. К. Сравнительная характеристика бумагообразующих свойств целлюлозы из бамбука *Bambusa blumeana* и древесины лиственных пород Вьетнама : дис. ... канд. техн. наук : 4.3.4 / Хоанг Минь Кхоа ; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Архангельск, 2023. – 176 с.
25. Тышкунова, И. В. Биокаталитическая конверсия сульфатной целлюлозы с использованием комплекса карбогидраз *Penicillium verruculosum* : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Тышкунова Ирина Владимировна ; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Архангельск, 2018. – 160 с.

References

1. Penkin A. A., Novoselskaya O. A., Knyazev A. A., Snopkova T. A., Solovyova T. V. Use of fillers in newsprint technology. *Trudy BGTU. Seriya IV. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya = Proceedings of BSTU. Series IV. Chemistry, Technology of Organic Substances, and Biotechnology*, 2010, no. 4, pp. 216–219 (in Russian).
2. Fleisher V. L., Chornaya N. V., Shashok Zh. S. Features of application of alkylketene dimer emulsions and modified resin acids in cellulosic and waste suspensions for obtaining high-quality types of paper and cardboard. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 237–250 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-237-2>
3. Zakharchuk D. D., Boltovsky V. S. Complex processing of flax with the production of innovative products (review). *Trudy BGTU. Seriya 2. Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologii, geoecologiya = Proceedings of BSTU. Series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 2 (283), pp. 77–91 (in Russian). <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2024-283-10>
4. Lysachenkova M. M., Kazakov Ya. V. Paper-forming properties of bleached high-yield fibrous semi-products with reduced resource intensity. *Ekologicheskie aspekty sovremennykh tekhnologii v khimiko-lesnom komplekse: materialy I i II nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Environmental aspects of modern technologies in the chemical-forest complex. Proceedings of the I and II Scientific and Practical Conference]. Arkhangelsk, Federal Research Center for Comprehensive Study of the Arctic named after Academician N. P. Laverov of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2024, pp. 80–85 (in Russian).
5. Dubodelova E. V., Shpak S. I., Penkin A. A. Thermomechanical mass with the use of Scots pine growing in the Republic of Belarus in its composition. *Trudy BGTU. Seriya 2. Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologii, geoecologiya = Proceedings of BSTU. Series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2020, no. 1, pp. 204–213 (in Russian).
6. Kazakov Ya. V., Lysachenkova M. M., Khoa H. M. Structural-Dimensional Properties of Plant Fibers with Combined Grinding of Conifer, Deciduous, and Bamboo Pulp. *Fibre Chemistry*, 2024, vol. 55 (6), pp. 380–385. <https://doi.org/10.1007/s10692-024-10496-0>
7. Karklin' B. N., Treimanis A. P., Gromov V. S. IR spectroscopy of wood and its main components. VI. Determination of lignin content in sulfate pulp preparations by IR spectra. *Khimiya drevesiny = Wood Chemistry*, 1975, no. 2, pp. 52 (in Russian).
8. Karklin' V. B., Eidus Ya. A., Kreitsberg Z. N. IR spectroscopy of wood and its main components. XII. Spectrochemical correlations and their application to lignin analysis in wood. *Khimiya drevesiny = Wood Chemistry*, 1977, no. 4, p. 90 (in Russian).
9. Kaparaju P., Felby C. Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pre-treatment processes of wheat straw and corn stover. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 9, pp. 3175–3181. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.008>
10. Wenhao S., Xiaoquan Ch. Measuring and Controlling Model of Pulp Kappa Number with Spectroscopy during Batch Sulfite Pulping Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, pp. 8980–8984. <https://doi.org/10.1021/ie900421r>

11. Varepo L. G. Investigation of paper properties by IR spectroscopy. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental Research*, 2007, no. 12-3, pp. 463–464 (in Russian).
12. Derkacheva O. Yu., Tsyarkin D. O. Lignin Content in Paper Fibers Assessed Using IR Reflectance Spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2018, vol. 84, pp. 1066–1071. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0588-6>
13. Okulova E. O., Gur'ev A. V., Kholmova M. A. Assessment of the ratio of aspen and birch fibers in cellulose semi-products by FTIR spectroscopy. *Sistemy. Metody. Tekhnologii = Systems. Methods. Technologies*, 2021, no. 3 (51), pp. 122–128 (in Russian).
14. Bazarnova N. G., Karpova E. V., Katrakov I. B. *Methods for studying wood and its derivatives*. Barnaul, Altai State University (ASU), 2002. 160 p. (in Russian).
15. Okulova E. O. *Improvement of technological control of species composition in the production of pulp from hardwood* [dissertation]. Arkhangelsk, 2023. 144 p. (in Russian).
16. Chukhchin D. G. *Program for correlation analysis of IR spectra series*. Certificate of state registration of computer program No. RU 2018661852. Publ. date. 20.08.2018 (in Russian).
17. Dernova E. V., Gorazdova V. V., Gur'ev A. V., Dul'kin D. A., Dernov A. I., Okulova E. O. *Workshop on paper technology: Part I. Analysis of semi-products, chemicals and paper pulp*. Arkhangelsk, SAFU, 2022. 88 p. (in Russian).
18. Ivanova V. N., Uvarova D. Yu., Makhotina L. G., Akim E. L. Processing of high-yield fibrous semi-products. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2017, no. 6, pp. 145–150 (in Russian). <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2017.6.145>
19. Raspolli Galletti A. M., D'Alessio A., Licursi D., Antonetti C., Valentini G., Galia A., Di Nasso N. N. Midinfrared FT-IR as a tool for monitoring herbaceous biomass composition and its conversion to furfural. *Journal of Spectroscopy*, 2015, vol. 2015, art. 719042. <https://doi.org/10.1155/2015/719042>
20. Kostyukov S. G., Matyakubov Kh. B., Masterova Yu. Yu., Kozlov A. Sh., Pryanishnikova M.K., Pynenkov A. A., Khluchina N. A. Determination of lignin, cellulose and hemicelluloses in plant materials using FTIR spectroscopy. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry*, 2023, vol. 78, no. 6, pp. 496–505 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0044450223040102>
21. Aleshina L. A., Melekh N. V., Fofanov A. D. Study of the structure of celluloses and lignins of various origins. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of Plant Raw Material*, 2005, no. 3, pp. 31–59 (in Russian).
22. Novozhilov E. V., Sinel'nikov I. G., Aksenov A. S., Chukhchin D. G., Tyshkova I. V., Rozhkova A. M., Osipov D. O., Zorov I. N., Sinitsyn A. P. Biocatalytic conversion of sulfate pulp using the cellulase complex of *Penicillium verrucosum*. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in Industry*, 2016, vol. 15, no. 5, pp. 78–83 (in Russian).
23. Glyad V. M., Ponomarev D. A., Politova N. K. Characteristics of residual lignin in sulfate pulp. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of Plant Raw Material*, 2010, no. 4, pp. 51–56 (in Russian).
24. Khoang Min' Khoa. *Comparative characteristics of paper-forming properties of pulp from bamboo Bambusa Blumeana and hardwood of Vietnam* [dissertation]. Arkhangelsk, 2023. 176 p. (in Russian).
25. Tyshkova I. V. *Biocatalytic conversion of sulfate pulp using the carbohydrase complex of Penicillium verrucosum* [dissertation]. Arkhangelsk, 2018. 160 p. (in Russian).

Информация об авторах

Казакow Яков Владимирович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова (наб. Северной Двины, д. 17, 163002, Архангельск, Россия). E-mail: j.kazakov@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8505-5841>

Чухчин Дмитрий Германович – кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры. Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова (наб. Северной Двины, д. 17, 163002, Архангельск, Россия). <https://orcid.org/0000-0003-3250-8469>

Ямова Мария Михайловна – аспирант. Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова (наб. Северной Двины, д. 17, 163002, Архангельск, Россия). E-mail: m.lisachenkova@narfu.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1155-0032>

Флейшер Вячеслав Леонидович – доктор технических наук, доцент, проректор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@belstu.by, <https://orcid.org/0000-0003-2997-7707>

Information about the authors

Kazakov Yakov V. – Dr. Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Severnaya Dvina Embankment, 163002, Arkhangelsk, Russia). E-mail: j.kazakov@narfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8505-5841>

Chukhchin Dmitry G. – Ph. D., Associate Professor, Professor of the Department. Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Severnaya Dvina Embankment, 163002, Arkhangelsk, Russia). <https://orcid.org/0000-0003-3250-8469>

Yamova Maria M. – Postgraduate Student. Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Severnaya Dvina Embankment, 163002, Arkhangelsk, Russia). E-mail: m.lisachenkova@narfu.ru, <https://orcid.org/0009-0003-1155-0032>

Fleisher Viachaslau L. – Dr. Sci. (Engineering), Associate Professor, Vice-Rector for Research. Belarusian State Technological University (13A, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@belstu.by; <https://orcid.org/0000-0003-2997-7707>

АГЛЯДЫ
REVIEWS

UDC 547.92
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-252-264>

Поступила в редакцию 12.03.2026
Received 12.03.2026

V. M. Dembitsky¹, A. O. Terent'ev¹, S. V. Baranin¹, V. N. Zhabinskii²

¹*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Russia*

²*Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

BRASSINOSTEROIDS AS BORON-BINDING PLANT STEROIDS

Abstract. Brassinosteroids (BRs) constitute a unique class of polyhydroxylated steroidal phytohormones that regulate plant growth, development, and stress responses. A defining and conserved structural feature of all biologically active BRs is in the presence of vicinal 1,2-diol motifs, most prominently at the 2 α ,3 α -positions of the A ring and at the 22,23-positions of the side chain. These *cis*-diol functionalities impart chemical properties that distinguish brassinosteroids from all other major phytohormone classes and enable reversible coordination with boron species. This review summarizes analytical, chemical, and physiological evidence supporting the concept of 1,2-diol brassinosteroids as boron-responsive phytohormones, highlights parallels between boronate derivatization chemistry and *in vivo* boron complexation, and proposes boron coordination as a previously underappreciated regulatory layer in brassinosteroid biology. Integrating inorganic chemistry with plant hormone signaling allows improving our understanding of brassinosteroid evolution, transport, and function, and positions 1,2-diol BRs as a model system for mineral–hormone co-regulation in plants.

Keywords: brassinosteroids, vicinal diols, boron complexes, function

For citation. Dembitsky V. M., Terent'ev A. O., Baranin S. V., Zhabinskii V. N. Brassinosteroids as boron-binding plant steroids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2026, vol. 62, no. 3, pp. 252–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-252-264>

В. М. Дембицкий¹, А. О. Терентьев¹, С. В. Баранин¹, В. Н. Жабинский²

¹*Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*

²*Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

БРАССИНОСТЕРОИДЫ В КАЧЕСТВЕ БОР-СВЯЗЫВАЮЩИХ СТЕРОИДОВ РАСТЕНИЙ

Аннотация. Брассиностероиды (БС) представляют собой уникальный класс полигидроксильрованных стероидных фитогормонов, регулирующих рост, развитие и реакции на стресс у растений. Определяющей и консервативной структурной особенностью всех биологически активных БС является наличие вицинальных 1,2-диольных мотивов, наиболее выраженных в 2 α ,3 α -положениях А-кольца и в 22,23-положениях боковой цепи. Эти *cis*-диольные функциональные группы придают химические свойства, которые отличают брассиностероиды от всех других основных классов фитогормонов и делают возможной обратимую координацию с соединениями бора. Обобщаются аналитические, химические и физиологические данные, подтверждающие концепцию 1,2-диольных БС как фитогормонов, чувствительных к бору, проводятся параллели между химией образования боронатных производных *in vitro* и комплексообразованием с бором *in vivo*, а также предлагается рассматривать координацию с бором в качестве ранее недооцененного регуляторного уровня в биологии брассиностероидов. Интегрируя неорганическую химию с сигнализацией растительных гормонов, данная концепция углубляет наше понимание эволюции, транспорта и функции брассиностероидов и позиционирует 1,2-диольные БС в качестве модельной системы для изучения корегуляции минералов и гормонов у растений.

Ключевые слова: брассиностероиды, вицинальные диолы, боратные комплексы, функция

Для цитирования. Брассиностероиды в качестве бор-связывающих стероидов растений / В. М. Дембицкий, А. О. Терентьев, С. В. Баранин, В. Н. Жабинский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2026. – Т. 62, № 3. – С. 252–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2026-62-3-252-264>

Introduction. Brassinosteroids (BRs) constitute a distinct class of polyhydroxylated steroidal phytohormones that play a central role in plant growth and development. Since their discovery, BRs have been recognized as key regulators of fundamental physiological processes, including cell elongation

and division, rhizogenesis, seed germination, vascular differentiation, flowering, senescence, and reproductive development. In addition to their growth-promoting activity, brassinosteroids significantly enhance plant tolerance to abiotic stresses, such as salinity, drought, temperature extremes, and nutrient imbalance, highlighting their importance in plant adaptation and resilience [1, 2].

The structural identity of brassinosteroids was first elucidated through X-ray crystallographic analysis of a biologically active steroid isolated from *Brassica napus* pollen. This compound, later named brassinolide, was shown to be a highly oxygenated steroid closely resembling animal steroid hormones. Its systematic name – (22*R*,23*R*,24*S*)-2 α ,3 α ,22,23-tetrahydroxy-24-methyl-B-homo-7-oxa-5 α -cholestan-6-one – reflects the defining feature of the BR family: the presence of vicinal hydroxyl groups at positions C-2 and C-3, often accompanied by additional hydroxylation in the side chain [1]. This 1,2-diol motif is of particular chemical significance, as it provides a canonical binding site for boron coordination. To date, approximately 70 naturally occurring brassinosteroids have been isolated from a wide range of plant species and organs, including pollen, anthers, seeds, leaves, stems, and roots (Fig. 1) [3].

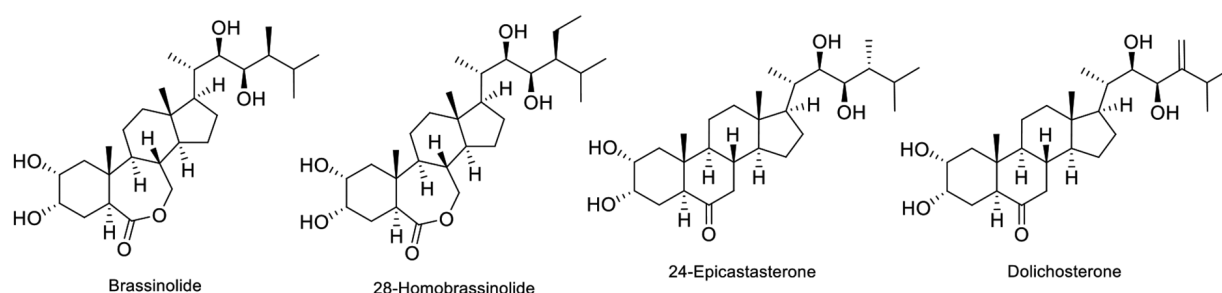


Fig. 1. Structures of some typical natural brassinosteroids. The most representative BRs share conserved oxygenation patterns, notably A-ring hydroxylation (often including a 2,3-diol) and, in many C27–C29 BRs, a side-chain 22,23-diol. These vicinal diol motifs provide potential boron-binding “handles”, enabling reversible cyclic boronate formation with boric acid/borate under physiological pH conditions and thereby offering a plausible route for boron-dependent modulation of BR mobility and local bioavailability

Boron is known as one of the essential micronutrients for plant growth and development [4]. The influence of boron on plant development is mediated through its structural function in the cell wall, the regulation of hormonal signaling, and its metabolic integration with other elements. Recently, a number of studies have been published examining the combined effects of brassinosteroids and boron on plant growth and development. It was shown that boron at toxic concentrations stimulates BR biosynthesis in plants while simultaneously suppressing its inactivation, leading to sustained BR activity throughout seedling development [5]. Under boron deficiency conditions, exogenous 24-epibrassinolide reversed the inhibition of root growth [6]. The synergistic effect of foliar application of boron and 24-epibrassinolide on *Camelina sativa* alleviated water deficit stress, increased oil content, and improved oil quality [7]. Foliar treatment of grapevines with epibrassinolide combined with boric acid had a positive effect on chemical and reproductive characteristics, as well as on the percentage of fruit set [8]. Combined treatment with brassinolide and boric acid led to a significant improvement in the growth and flowering characteristics of aster plants [9]. The vegetative growth and flowering characteristics, as well as the quality of corms, were enhanced after gladiolus plants were treated with boron and brassinolide [10].

This review synthesizes analytical, chemical, and physiological data to support the concept that 1,2-diol brassinosteroids function as boron-responsive phytohormones, drawing clear connections between boronate derivatization reactions and biologically relevant boron complexation. Framing brassinosteroid action through the lens of inorganic coordination chemistry deepens insight into BR evolution, transport, and signaling, and identifies 1,2-diol brassinosteroids as a valuable model for studying mineral–hormone integration in plants.

The ability of boron to form complexes with steroids. Structural identification of BRs requires highly sensitive analytical techniques, as these phytohormones occur in plant tissues at extremely low concentrations. Boronic acids have been employed to form boron complexes with brassinosteroids,

creating derivatives suitable for detection in plants and biological samples (Fig. 2). This approach is effective because BRs contain a pair of diol groups – the precise structural motif that organoboronic acids exploit to form stable, cyclic boronate esters. To date, several dozen alkyl/aryl boronic acids have been proposed for the synthesis of such esters (Table 1). These well-defined esters are ideal for analytical quantification. In contrast, the use of boric acid or borax typically fails to yield a single, clean, and instrument-friendly derivative for routine analysis.

Among the most widely applied microanalytical methods are gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) and GC–MS with selected ion monitoring (GC–MS–SIM), which provide both sensitivity and structural specificity. For GC-based analysis, brassinosteroids must first be converted into volatile derivatives [11]. Brassinosteroids containing two sets of vicinal diol functions—such as brassinolide and castasterone – readily form bismethylboronate (BMB) derivatives upon reaction with methylboronic acid in the presence of pyridine. In contrast, 2-deoxybrassinosteroids, including typhasterol and teasterone, are typically derivatized through selective methylboronation of the side chain, followed by trimethylsilylation of the 3-hydroxyl group to yield methylboronate–trimethylsilyl (MB–TMS) derivatives. HPLC of boronate ester derivatives offers a robust alternative to GC-MS for BR analysis.

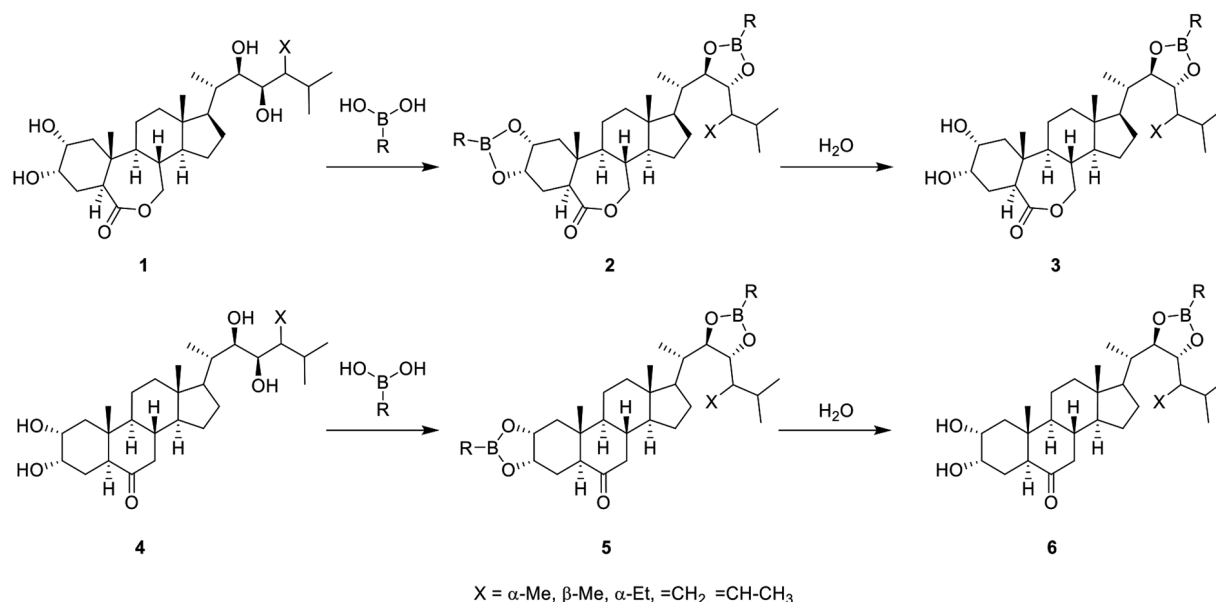
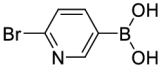
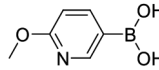
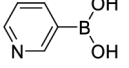
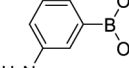
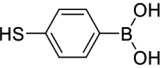
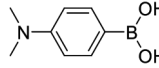
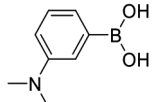
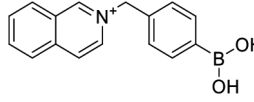
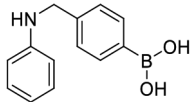
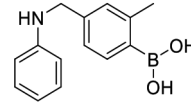
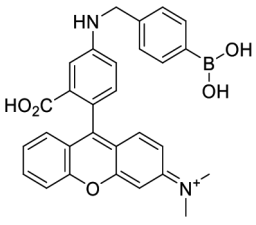
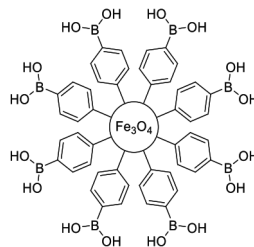
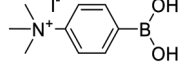
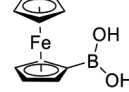


Fig. 2. The reaction of brassinosteroids with boric/boronic acids. In anhydrous media, the reaction can proceed with the formation of bis-boronate derivatives. The boronate fragment in the A ring undergoes hydrolysis even under conditions of silica gel chromatography, whereas the 22,23-boronates **3** and **6** are very stable

Table 1. Structure of boric (boronic) acids used for the synthesis of complexes with brassinosteroids

Name	Structure	References	Name	Structure	References
boric acid		[12]	methylboronic acid		[13–15]
naphthalene-boronic acid		[16]	9-phenanthrene-boronic acid		[17]
1-cyanoisindole-2- <i>m</i> -phenylboronic acid		[18]	(dansylamino)-phenylboronic acid		[19, 20]

End of table 1

Name	Structure	References	Name	Structure	References
2-bromopyridine-5-boronic acid		[21, 22]	6-methoxy-3-pyridinylboronic acid		[22]
3-pyridylboronic acid		[22, 23]	<i>m</i> -amino phenylboronic acid		[23–25]
4-mercaptophenylboronic acid		[26, 27]	4-(<i>N,N</i> -dimethylamino)-phenylboronic acid		[28–30]
3-(<i>N,N</i> -dimethylamino)-phenylboronic acid		[23]	2-(4-boronobenzyl)isoquinolin-2-ium		[31]
4-phenylamino-methyl-benzeneboric acid		[32]	2-methyl-4-phenylaminomethylphenylboronic acid		[33–35]
rhodamine B-boronic acid		[36]	boronate-functionalized magnetic nanoparticles		[22, 37]
4-borono- <i>N,N,N</i> -trimethylbenzenaminium iodide		[38]	ferroceneboronic acid		[39]

Electron impact (EI) mass spectra of both BMB brassinosteroids and MB–TMS derivatives provide rich structural information. In addition to the presence of a diagnostic molecular ion, these spectra display characteristic fragment ions that enable reliable determination of side-chain composition as well as the core steroidal framework. Fragmentation of brassinosteroids under EI conditions is dominated by side-chain cleavages, producing complementary ions that reflect both the nature of the side chain and the underlying steroid skeleton [11, 40].

Why is boric acid or borax not used to make “BR derivatives” for analysis? Even though boric acid/borate can interact with diols, the obtained derivatives are usually poor choices as analytical derivatization reagents compared with organoboronic acids (methyl-, phenyl-, naphthyl-, dansylaminophenyl-boronic acids, etc.).

They do not add a detection “tag.” Derivatization in HPLC/LC-MS is often done to add a UV/fluorescence handle or to improve MS response. Boric acid/borax do not introduce a strong chromophore/fluorophore (unlike arylboronic reagents used explicitly for BR derivatization workflows). Product stability/speciation is messy in aqueous samples. Boric acid is a weak Lewis acid and borate–diol complexation is highly pH- and water-activity-dependent, often giving equilibrating mixtures (mono-/diesters, borate complexes) rather than one clean, isolable derivative – exactly what analysts try to avoid for quantitation and reproducibility [41, 42].

Poor compatibility with GC and MS hardware. Boric acid and borax are inorganic, highly polar, and nonvolatile – they are not suitable for GC derivatization (since neutral, volatile derivatives are required). Borax introduces alkali metal salts (e.g., sodium) that can cause ion suppression in ESI-MS and can contaminate sources/columns.

Organoboronic acids give predictable cyclic boronate esters and better chromatography. Aryl/alkyl boronic acids are designed to form neutral cyclic boronate esters with vicinal diols under controlled

conditions, improving extraction into organic solvents, chromatographic retention/separation, and (often) MS response. That is why protocols explicitly choose such reagents for BR derivatization prior to UPLC–MS/MS.

Boron chemistry makes complexation with plant metabolites inevitable. In water, boron is present mainly as boric acid, $B(OH)_3$, which behaves as a Lewis acid and readily forms tetrahedral borate diesters with vicinal (*cis*) diols and related dianionic O-donor motifs (e.g., sugar diols, polyols, and α -hydroxy-carboxylates). This is the same fundamental chemistry exploited in boronate derivatization for analytical methods [43–45].

A centerpiece of “hard evidence” is the borate–diol ester cross-linking of rhamnogalacturonan II (RG-II) in primary cell walls. RG-II exists predominantly as a borate-crosslinked dimer, where boron forms a 1:2 borate–diol diester bridge between RG-II chains. This has been demonstrated experimentally (and is widely accepted as a key biochemical function of boron in higher plants) [46, 47].

Boron is not just present—it is covalently and reversibly incorporated into wall architecture via borate ester chemistry, and the monomer↔dimer behavior is pH-dependent, consistent with borate ester formation/hydrolysis [43–45].

Boron is famously poorly phloem-mobile in many species, but becomes more mobile in plants that produce polyols (e.g., sorbitol, mannitol), because boron can form stable boron–polyol complexes. This is a well-documented explanation for species differences in boron transport and partitioning [46, 48].

From these points, it is reasonable to hypothesize that any plant metabolite with an appropriate diol geometry could form borate esters under the right pH (microenvironment) and concentration conditions. However, for brassinosteroids specifically, the arguments are currently chemical plausibility by analogy (diol-containing scaffolds can form borate esters), whereas direct in-plant evidence would require targeted experiments (e. g., ^{11}B NMR in extracts, LC–MS detection of boronated adducts under near-physiological conditions, and isotope tracing). The RG-II and polyol cases show that plants do form boron complexes naturally; they do not, however, automatically prove which small-molecule hormones do so [45, 46].

Because boron in plants is present largely as boric acid/borate and is well known to form reversible tetrahedral borate esters with vicinal diols, it is plausible that a subset of brassinosteroids (BRs) could transiently engage boron through their 1,2- and/or 1,3-diol motifs (where present), generating short-lived BR–borate adducts in boron-rich microenvironments. Such complexation, if it occurs, could act as a conditional “masking/solubilizing” handle that modulates local mobility, compartmentalization, or protection from nonspecific interactions, with release favored upon acidification or shifts in local polarity/ionic strength (conditions that generally destabilize borate–diol ester equilibria). Importantly, this should be framed as a working model, because BR action is often described as largely local rather than long-distance in plants, implying that any boron-assisted “carrier” role would most likely operate at the tissue/microdomain scale rather than as a general systemic transport mechanism.

If BR–borate adducts form *in vivo*, they could in principle influence apparent distribution via aqueous phases (including sap), but any such “delivery” function should be considered speculative and likely dependent on local pH and diol availability rather than a universal long-range transport mechanism [45–48].

Vicinal 1,2-diols (*cis*-diols) are known to form reversible covalent boron complexes with boric acid or boronic acids, typically yielding five-membered cyclic boronate esters. This interaction occurs readily under mildly acidic to neutral conditions, where boric acid predominates, and is strongly favored by rigid molecular scaffolds that enforce an optimal diol geometry. The steroidal backbone of brassinosteroids provides such rigidity, locking the diol system into a favorable spatial orientation and promoting selective, transient boron binding [43–45, 49].

Importantly, this chemical feature distinguishes brassinosteroids from other major classes of plant hormones. Auxins (such as indole-3-acetic acid) and gibberellins generally lack stable *cis*-vicinal diol motifs and therefore do not form comparable boron complexes. While these hormones may interact with boron indirectly through signaling crosstalk or downstream metabolic effects, they do not possess an intrinsic structural capability for direct boron coordination. In contrast, brassinosteroids are uniquely equipped among phytohormones to engage in direct boron–ligand chemistry, placing them at a critical intersection between hormone signaling and boron nutrition.

The reversibility of boron–brassinosteroid complexation suggests a dynamic regulatory mechanism rather than permanent modification. In plant tissues – particularly within the apoplast and phloem sap – boric acid may transiently associate with the 2,3-diol system of brassinosteroids, modulating their solubility, transport, and local availability. Such interactions may help explain observed links between boron status and brassinosteroid-dependent growth responses, including alterations in cell elongation, vascular development, and stress tolerance.

Taken together, the conserved A-ring vicinal diol motif of brassinosteroids provides a clear structural and chemical basis for their classification as potential boron-coordinating phytohormones. This feature links analytical boronate chemistry with *in vivo* physiological function and supports the emerging concept of bioactive plant boronosteroids, in which boron acts as a reversible, structure-directing modulator of steroid hormone behavior.

When the environment shifts toward alkaline pH, boric acid is converted into its tetrahedral borate anion $[B(OH)_4]^-$, which exhibits enhanced affinity for vicinal 1,2-diols. Under these conditions, boron acts as a Lewis acid, coordinating with the lone pairs of the two adjacent hydroxyl oxygen atoms to form a five-membered cyclic boronate ester. This coordination involves reversible covalent B–O bonds and is favored by rigid molecular frameworks that preorganize the diol groups in a *cis* configuration.

For most simple 1,2-diols – such as those present in sugars, sugar alcohols, and polyhydroxylated steroids – boron complex formation is thermodynamically favored at higher (alkaline) pH (Table 1). Alkalinity increases the nucleophilicity of the hydroxyl groups and promotes the formation of the reactive borate species, a behavior that has been extensively characterized using ^{11}B NMR, 1H NMR, and mass spectrometry. These studies consistently show increased stability and lifetime of boronate esters under mildly to moderately alkaline conditions.

Taken together, these observations emphasize that boron–diol complexation is highly sensitive to pH, molecular architecture, and the local chemical environment. In biological systems, where pH gradients exist between compartments such as the apoplast, cytosol, and phloem sap, this dynamic chemistry provides a plausible mechanism for reversible boron coordination, enabling boron to act as a transient modulator of polyol- and steroid-containing biomolecules rather than a static structural element [45, 50, 51].

Boron–brassinosteroid complexation and transport in alkaline phloem sap. Most naturally occurring brassinosteroids (BRs), including C_{27} , C_{28} , and C_{29} members, share a conserved structural feature: vicinal hydroxyl groups in the side chain at positions C-22 and C-23, in addition to the characteristic 2,3-diol motif in ring A. These *cis*-diol arrangements provide ideal coordination sites for boron and place brassinosteroids among the small subset of phytohormones capable of forming stable yet reversible boron complexes.

In plant physiology, this chemistry becomes particularly relevant in the context of phloem transport. Phloem sap is mildly alkaline (typically pH 7.5–8.5) and enriched in soluble boron species, predominantly as borate $[B(OH)_4]^-$ complexed with sugars and polyols. Under these alkaline conditions, borate readily coordinates with 1,2-diols, forming cyclic boronate esters that increase the solubility, stability, and long-distance mobility of organic ligands [52, 53].

For brassinosteroids, boron complexation at the C-22/C-23 side-chain diol provides a plausible chemical mechanism for enhanced phloem mobility. Formation of BR–boron complexes would (i) increase aqueous solubility of otherwise highly lipophilic steroids, (ii) protect labile hydroxyl groups from metabolic modification, and (iii) facilitate reversible binding–release cycles during long-distance transport. This behavior closely parallels the well-established role of boron in mediating the phloem mobility of sugar alcohols such as sorbitol and mannitol [43–45].

Importantly, the same boronate chemistry exploited analytically in GC–MS derivatization (e. g., bismethylboronates of brassinolide and castasterone) mirrors the coordination modes expected *in vivo*. Thus, what is traditionally viewed as an analytical artifact may, in fact, reflect a physiologically relevant coordination motif, linking boron chemistry directly to brassinosteroid distribution and signaling [11, 40].

Upon arrival in target tissues – where local pH, ionic strength, or competing diols differ – these boron complexes would dissociate, releasing free brassinosteroids capable of binding their membrane-localized receptor complexes (BRI1–BAK1) and activating downstream signaling cascades. In this way, boron acts not as a hormone itself, but as a transient molecular chaperone, modulating brassinosteroid transport and bioavailability.

Table 2. Boron coordination with brassinosteroids under acidic vs alkaline conditions

Feature	Acidic Conditions (pH < 7)	Alkaline Conditions (pH > 7)
Dominant boron species	Boric acid, B(OH) ₃	Borate anion, B(OH) ₄ [−]
Coordination mode	Neutral cyclic borate ester	Anionic cyclic boronate ester
Preferred diol sites in BRs	C-22/C-23 (side chain), C-2/C-3 (ring A)	Same sites, stronger binding
Ring type formed	Five-membered tetrahedral boron ring	Five-membered boronate ring
Bond character	Reversible covalent (B–O)	Reversible covalent + electrostatic
Stability	Moderate	High
Biological implication	Local stabilization, transient binding	Enhanced solubility and long-distance phloem transport
Relevance	Apoplast, acidic compartments	Phloem sap, long-distance signaling

Boron as a phytohormone modulator. Although boron has traditionally been classified as a structural micronutrient essential for plant cell wall integrity – primarily through its role in cross-linking rhamnogalacturonan II – accumulating evidence indicates that boron also exerts regulatory effects on phytohormone biology. Rather than functioning as a classical signaling molecule, boron acts as a chemical modulator, influencing hormone stability, mobility, and availability through reversible coordination with *cis*-diol-containing metabolites [54, 55].

This mode of action is particularly relevant for brassinosteroids (BRs), which possess conserved vicinal diol motifs in both the A ring (C-2/C-3) and the side chain (C-22/C-23). These structural features distinguish BRs from most other phytohormones and render them uniquely competent to form boron complexes under physiological conditions. In this context, boron may be viewed as a non-covalent regulator that fine-tunes hormone behavior without altering receptor binding or gene expression directly.

Boron-mediated control of hormone mobility. One of the most compelling roles for boron in phytohormone regulation lies in its influence on long-distance transport. Phloem sap is mildly alkaline and enriched in soluble borate species, creating an environment favorable for cyclic boronate ester formation with 1,2-diols [56, 57]. For brassinosteroids, boron coordination at the side-chain diol is expected to: (i) increase aqueous solubility of otherwise highly lipophilic steroid hormones; (ii) protect reactive hydroxyl groups from premature metabolic inactivation; (iii) enable reversible binding that supports transport without permanent sequestration.

This mechanism parallels the well-established role of boron in facilitating the phloem mobility of sugar alcohols such as sorbitol and mannitol. By analogy, boron–brassinosteroid complexes may represent a mobile hormone pool, capable of translocation from biosynthetic sites (e.g., young tissues) to distal targets where BR signaling is required [56–58].

Modulation of hormone availability and signaling competence. Importantly, boron coordination is reversible and environment-sensitive, responding dynamically to local pH, competing diols, and ionic conditions. Upon arrival in target tissues – where apoplastic pH, membrane composition, or boron availability differ – boronate complexes can dissociate, releasing free brassinosteroids capable of engaging the BRII–BAK1 receptor complex.

In this way, boron does not interfere with receptor recognition or downstream transcriptional responses but instead modulates the spatiotemporal availability of the hormone. Such a mechanism provides a chemical explanation for the well-documented interactions between boron nutrition and brassinosteroid-dependent developmental processes, including cell elongation, vascular differentiation, and stress tolerance.

Specificity among phytohormones. The concept of boron as a phytohormone modulator is inherently structure-dependent. Brassinosteroids are particularly well suited to this interaction due to their stable *cis*-diol motifs. In contrast, major phytohormone classes such as auxins (e. g., indole-3-acetic acid), gibberellins, and abscisic acid lack appropriately positioned vicinal diols and therefore do not form stable boron complexes under physiological conditions. Cytokinins and certain nucleoside-based regulators may exhibit weak boron binding via ribosyl diols, but these interactions are generally less stable and more transient than expected for BRs [59, 60].

This structural selectivity provides a compelling chemical rationale for why boron deficiency disproportionately affects growth processes associated with brassinosteroid signaling, while leaving other hormonal pathways comparatively less disrupted.

Integration with boron stress responses. Boron deficiency and toxicity are known to alter plant growth patterns, vascular development, and stress resilience – phenotypes that overlap significantly with brassinosteroid-regulated processes. The boron–brassinosteroid modulation model offers a unifying explanation: under boron deficiency, reduced formation of BR–boron complexes may impair hormone mobility and availability, leading to attenuated BR signaling even when hormone biosynthesis remains intact [61–63]. Conversely, adequate boron supply may optimize BR distribution and amplify growth-promoting and stress-protective responses.

Conceptual implications. Taken together, these observations support a revised view of boron in plant biology – not merely as a static micronutrient but as a dynamic chemical co-factor that modulates phytohormone behavior through reversible coordination chemistry. In this framework, boron acts as a molecular “facilitator,” integrating mineral nutrition with hormone-regulated development and environmental adaptation [64–66].

This concept of boron-mediated hormone modulation bridges analytical chemistry, plant physiology, and signaling biology, and it opens new perspectives on how micronutrients can shape complex regulatory networks without classical receptor-mediated signaling.

Why are brassinosteroids unique among phytohormones? Among the diverse classes of plant hormones, brassinosteroids (BRs) occupy a unique chemical and physiological niche. While auxins, gibberellins, cytokinins, abscisic acid, and jasmonates primarily rely on specialized transport proteins or conjugation–deconjugation cycles for their distribution, brassinosteroids possess intrinsic structural features that directly facilitate their transport, stabilization, and regulation through coordination chemistry. Central to this uniqueness is the presence of vicinal 1,2-diol motifs, a hallmark absent from most other phytohormones.

Structural design for boron-mediated transport. Most biologically active brassinosteroids share a conserved A-ring 2 α ,3 α - and side-chain 22,23-diols. These *cis*-diols are ideally configured to form reversible cyclic boronate esters with boric acid or borate ions. Under the mildly alkaline conditions characteristic of xylem and phloem sap, these interactions are favored, allowing brassinosteroids to exist as transient boron complexes during transport.

As mentioned above, cyclic esters of boric acid with 2 α ,3 α -diols are unstable in an aqueous environment; therefore, in plants, one can expect the formation of only 22,23-derivatives. It is known from the literature that esters of boric acid with vicinal diols in an alkaline medium exist as a rather complex equilibrium mixture [67, 68]. Although such studies have not been conducted for brassinosteroids to date, by analogy with other esters, the transformation scheme shown in Fig. 3 can be proposed for 22,23-diols. The *cis*-diol monoborate ester **8**, which is stable in an acidic medium, will form complexes **9** and **10** in an alkaline medium.

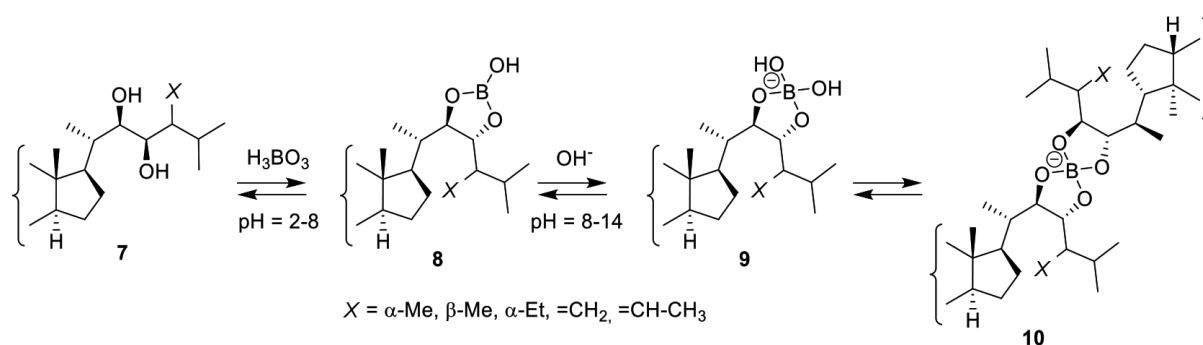


Fig. 3. Plausible scheme of boron complexation with brassinosteroids

This structural feature provides a plausible chemical explanation for why plants synthesize poly-hydroxylated steroids rather than simpler hydrophobic analogues: 1,2-diol brassinosteroids are intrinsically adapted for mobility in aqueous sap, where reversible boron coordination enhances solubility, protects hydroxyl groups from premature metabolism, and enables controlled release at target tissues.

In contrast, phytohormones such as auxins (indole-3-acetic acid), gibberellins, and abscisic acid lack stable *cis*-diols and therefore cannot exploit boron-mediated transport mechanisms. Their movement instead depends on active transporters, diffusion gradients, or chemical conjugation, making their distribution fundamentally different from that of BRs [59, 60].

Chemical protection and stability in the vascular system. Beyond transport, boron complexation may also confer chemical protection to brassinosteroids during circulation. The formation of cyclic boronate esters can temporarily mask reactive hydroxyl groups, reducing susceptibility to oxidation, hydrolysis, or enzymatic modification. This reversible “chemical shielding” ensures that BRs can traverse long distances without loss of biological activity.

Such protection is particularly relevant in the vascular system, where hormones encounter fluctuating pH, redox-active metabolites, and microbial challenges. By forming boron complexes, brassinosteroids may persist longer in sap and maintain a bioavailable pool that can be rapidly mobilized when developmental or stress signals arise.

Integration with boron-based plant defense. Plants also employ boron chemistry as part of their innate defense strategies. Boron-containing complexes – particularly those formed with polyols, phenolics, and sugars – exhibit antimicrobial properties and contribute to resistance against bacterial and fungal pathogens. In this broader context, brassinosteroid–boron complexes may serve a dual function: facilitating hormone transport while simultaneously participating in chemical defense.

This duality is noteworthy. Unlike classical phytoalexins, which are synthesized *de novo* in response to infection, boron–BR complexes could represent constitutive, mobile defense-associated metabolites, linking growth regulation with antimicrobial preparedness. Such integration reflects an efficient evolutionary strategy in which hormonal signaling and defense chemistry share common molecular tools [69, 70].

Evolutionary and functional implications. The biosynthesis of 1,2-diol-containing brassinosteroids is unlikely to be accidental. From an evolutionary perspective, these structures appear optimized for: (i) reversible complexation with boron, a widely available micronutrient; (ii) efficient long-distance transport in aqueous plant sap; (iii) chemical protection during circulation; (iv) compatibility with defense-related boron chemistry.

No other major class of phytohormones combines these features. Brassinosteroids therefore represent a chemically pre-adapted hormone class, whose molecular architecture enables direct interaction with inorganic elements to regulate distribution and function [1, 43–45].

Summary perspective. Brassinosteroids are unique among phytohormones because their 1,2-diol-rich steroidal framework is inherently compatible with boron coordination chemistry. This compatibility provides a chemically elegant solution to two fundamental plant challenges: long-distance hormone transport and chemical defense. By synthesizing 1,2-diol brassinosteroids and exploiting boron-mediated complexation, plants integrate mineral nutrition, hormonal regulation, and antimicrobial protection into a unified physiological strategy.

Conclusion. Brassinosteroids are unique among plant hormones not only for their strong biological activity but also for their conserved 1,2-diol structure, which enables reversible coordination with boron. This chemical feature distinguishes them from all other major phytohormone classes and provides a unifying explanation for aspects of their transport, stability, and distribution in plants.

Although brassinosteroids readily form borate complexes, boric acid itself is not used for their analytical determination because complexation is weak, pH-dependent, reversible, and non-selective under typical analytical conditions. These properties limit its usefulness for quantitative detection or stable derivatization, especially compared with chromatographic or mass-spectrometric methods. Thus, the absence of boric acid in analytical protocols reflects practical limitations, not a lack of underlying chemical affinity.

In vivo, however, the situation is different. In mildly alkaline, boron-containing plant fluids, the formation of cyclic boronate esters is chemically favored and may enhance brassinosteroid solubility, protect vicinal diols from premature metabolism, and facilitate long-distance transport through the xylem and phloem. Boron coordination may therefore act as a physiological modulator of hormone availability and signaling, linking micronutrient status to growth regulation and stress responses.

Overall, these observations support a revised view of brassinosteroids as boron-responsive phytohormones, whose molecular architecture intrinsically couples hormonal function to mineral chemistry. Recognizing boron complexation as a functional, context-dependent interaction opens new perspectives on hormone transport, nutrient–signal integration, and the chemical logic underlying plant hormone evolution

References

1. Khripach V. A., Zhabinskii V. N., de Groot A. *Brassinosteroids. A New Class of Plant Hormones*. San Diego, Academic Press Publ., 1999. 456 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-406360-0.X5000-X>
2. Khripach V., Zhabinskii V., de Groot A. Twenty years of brassinosteroids: steroidal plant hormones warrant better crops for the XXI century. *Annals of Botany*, 2000, vol. 86, no. 3, pp. 441–447. <https://doi.org/10.1006/anbo.2000.1227>
3. Bajguz A., Chmur M. Biosynthesis and Inactivation of Brassinosteroids in Plants. Akula R., Sirhindi G. *Jasmonates and Brassinosteroids in Plants: Metabolism, Signaling, and Biotechnological Applications*. CRC Press, 2023, pp. 1–22. <https://doi.org/10.1201/9781003110651-1>
4. Shireen F., Nawaz M. A., Chen C., Zhang Q., Zheng Z., Sohail H., Sun J., Cao H., Huang Y., Bie Z. Boron: Functions and approaches to enhance its availability in plants for sustainable agriculture. *International Journal of Molecular Sciences*, 2018, vol. 19, no. 7, pp. 1856. <https://doi.org/10.3390/ijms19071856>
5. Hassinger-Lino G. R., Bolaños L., García-Mina J. M., Zamarreño Á M., Nieto C., Reguera M. Boron toxicity modulates hypocotyl growth through brassinosteroid and thermomorphogenic-like mechanisms. *Plant, Cell & Environment*, 2025, vol. 48, no. 12, pp. 8803–8822. <https://doi.org/10.1111/pce.70173>
6. Zhang C., He M., Wang S., Chu L., Wang C., Yang N., Ding G., Cai H., Shi L., Xu F. Boron deficiency-induced root growth inhibition is mediated by brassinosteroid signalling regulation in *Arabidopsis*. *The Plant Journal*, 2021, vol. 107, no. 2, pp. 564–578. <https://doi.org/10.1111/tpj.15311>
7. Aghdasi S., AghaAlikhani M., Modarres-Sanavy S. A. M., Kahrizi D. Exogenously used boron and 24-epibrassinolide improved oil quality and mitigate late-season water deficit stress in camelina. *Industrial Crops and Products*, 2021, vol. 171, pp. 113885. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113885>
8. Tadayon M. S., Moafpourian G. Effects of exogenous epi-brassinolide, zinc and boron foliar nutrition on fruit development and ripening of grape (*Vitis vinifera* L. clv. 'Khalili'). *Scientia Horticulturae*, 2019, vol. 244, pp. 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.09.036>
9. Abdullah Al-Turabi Z. M., Trad S. A., Hammadi Al-Zurfi M. T. Effect of spraying with brassinolide and boric acid on growth and flowering of *Osteospermum ecklonis*. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2025, vol. 1487, no. 1, pp. 012051. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1487/1/012051>
10. Sadiq S. M. Effect of foliar spraying with boron and brassinolide on the growth and flowering of gladiolus. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2023, vol. 1259, pp. 012060. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1259/1/012060>
11. Oklestkova J., Kvasnica M., Strnad M. Analytical methods for brassinosteroid analysis: Recent advances and applications. *Plant and Cell Physiology*, 2024, vol. 65, pp. 1618–1626. <https://doi.org/10.1093/pcp/pcae038>
12. Ermolovich Y. V., Zhabinskii V. N., Khripach V. A. Formation of steroidal C-25 chiral center via asymmetric alkylation methodology. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2015, vol. 13, pp. 776–782. <https://doi.org/10.1039/C4OB02123A>
13. Takatsuto S., Ying B., Morisaki M., Ikekawa N. Microanalysis of brassinolide and its analogs by gas chromatography and gas chromatography – mass-spectrometry. *Journal of Chromatography*, 1982, vol. 239, pp. 233–241. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)81983-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)81983-4)
14. Takatsuto S. Brassinosteroids: distribution in plants, bioassays and microanalysis by gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1994, vol. 658, no. 1, pp. 3–15. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)85202-2](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)85202-2)
15. Ikekawa N., Takatsuto S., Kitsuwat T., Saito H., Morishita T., Abe H. Analysis of natural brassinosteroids by gas chromatography and gas chromatography - mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 1984, vol. 290, pp. 289–302. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)93583-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)93583-6)
16. Gamoh K., Kitsuwat T., Takatsuto S., Fujimoto Y., Ikekawa N. Determination of trace brassinosteroids by high-performance liquid-chromatography. *Analytical Sciences*, 1988, vol. 4, no. 5, pp. 533–535. <https://doi.org/10.2116/analsci.4.533>
17. Gamoh K., Omote K., Okamoto N., Takatsuto S. High-performance liquid-chromatography of brassinosteroids in plants with derivatization using 9-phenanthreneboronic acid. *Journal of Chromatography*, 1989, vol. 469, pp. 424–428. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)96481-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)96481-7)
18. Gamoh K., Takatsuto S. A boronic acid derivative as a highly sensitive fluorescence derivatization reagent for brassinosteroids in liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 1989, vol. 222, no. 1, pp. 201–204. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)81893-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)81893-0)
19. Gamoh K., Okamoto N., Takatsuto S., Tejima I. Determination of traces of natural brassinosteroids as dansylaminophenylboronates by liquid-chromatography with fluorimetric detection. *Analytica Chimica Acta*, 1990, vol. 228, no. 1, pp. 101–105. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80484-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80484-5)
20. Svatos A., Antonchick A., Schneider B. Determination of brassinosteroids in the sub-femtomolar range using dansyl-3-aminophenylboronate derivatization and electrospray mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, vol. 18, no. 7, pp. 818–823. <https://doi.org/10.1002/rcm.1413>
21. Huo F., Wang X., Han Y., Bai Y., Zhang W., Yuan H., Liu H. A new derivatization approach for the rapid and sensitive analysis of brassinosteroids by using ultra high performance liquid chromatography-electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry. *Talanta*, 2012, vol. 99, pp. 420–425. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.073>

22. Xin P., Yan J., Fan J., Chu J. A dual role of boronate affinity in high-sensitivity detection of vicinal diol brassinosteroids from sub-gram plant tissues via UPLC-MS/MS *Analyst*, 2013, vol. 138, no. 5, pp. 1342–1345. <https://doi.org/10.1039/C3AN36533F>
23. Xin P., Yan J., Fan J., Chu J., Yan C. An improved simplified high-sensitivity quantification method for determining brassinosteroids in different tissues of rice and *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 2013, vol. 162, pp. 2056–2066. <https://doi.org/10.1104/pp.113.221952>
24. Wu Q., Wu D., Shen Z., Duan C., Guan Y. Quantification of endogenous brassinosteroids in plant by on-line two-dimensional microscale solid phase extraction-on column derivatization coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2013, vol. 1297, pp. 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.04.043>
25. Wang L., Duan C., Wu D., Guan Y. Quantification of endogenous brassinosteroids in sub-gram plant tissues by in-line matrix solid-phase dispersion-tandem solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2014, vol. 1359, pp. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.037>
26. Chen M., Wang R., Zhu Y., Liu M., Zhu F., Xiao J., Chen X. 4-Mercaptophenylboronic acid-modified spirally-curved mesoporous silica nanofibers coupled with ultra performance liquid chromatography–mass spectrometry for determination of brassinosteroids in plants. *Food Chemistry*, 2018, vol. 263, pp. 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.129>
27. Chen M., Zhang Z., Liu M., Qiu C., Yang H., Chen X. In situ fabrication of label-free optical sensing paper strips for the rapid surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of brassinosteroids in plant tissues. *Talanta*, 2017, vol. 165, pp. 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.072>
28. Ding J., Wu J. H., Liu J. F., Yuan B. F., Feng Y. Q. Improved methodology for assaying brassinosteroids in plant tissues using magnetic hydrophilic material for both extraction and derivatization. *Plant Methods*, 2014, vol. 10, no. 1, pp. 39. <https://doi.org/10.1186/1746-4811-10-39>
29. Luo X.-T., Cai B.-D., Chen X., Feng Y.-Q. Improved methodology for analysis of multiple phytohormones using sequential magnetic solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2017, vol. 983, pp. 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.019>
30. Ding J., Mao L.-J., Guo N., Yu L., Feng Y.-Q. Determination of endogenous brassinosteroids using sequential magnetic solid phase extraction followed by in situ derivatization/desorption method coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2016, vol. 1446, pp. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.04.012>
31. Luo X. T., Cai B. D., Yu L., Ding J., Feng Y. Q. Sensitive determination of brassinosteroids by solid phase boronate affinity labeling coupled with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2018, vol. 1546, pp. 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.02.058>
32. Yu L., Ding J., Wang Y. L., Liu P., Feng Y. Q. 4-Phenylaminomethyl-benzeneboric acid modified tip extraction for determination of brassinosteroids in plant tissues by stable isotope labeling-liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2016, vol. 88, no. 2, pp. 1286–1293. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03720>
33. Wang X. Y., Xiong C. F., Ye T. T., Ding J., Feng Y. Q. Online polymer monolith microextraction with in-situ derivatization for sensitive detection of endogenous brassinosteroids by LC-MS. *Microchemical Journal*, 2020, vol. 158, pp. 105061. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105061>
34. Yu L., Cai W.-J., Ye T., Feng Y.-Q. A new boronic acid reagent for the simultaneous determination of C₂₇-, C₂₈-, and C₂₉-brassinosteroids in plant tissues by chemical labeling-assisted liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, vol. 411, pp. 1623–1632. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01612-9>
35. Cai W.-J., Yu L., Wang W., Sun M.-X., Feng Y.-Q. Simultaneous determination of multiclass phytohormones in submilligram plant samples by one-pot multifunctional derivatization-assisted liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2019, vol. 91, no. 5, pp. 3492–3499. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05087>
36. An N., Zhu Q. F., Yu L., Chen Y. T., Chen S. L., Feng Y. Q. Derivatization assisted LC-p-MRM-MS with high CID voltage for rapid analysis of brassinosteroids. *Talanta*, 2020, vol. 217, pp. 121058. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121058>
37. Xin P., Li B., Yan J., Chu J. Pursuing extreme sensitivity for determination of endogenous brassinosteroids through direct fishing from plant matrices and eliminating most interferences with boronate affinity magnetic nanoparticles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, vol. 410, no. 4, pp. 1363–1374. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0777-9>
38. Deng T., Wu D., Duan C., Guan Y. Ultrasensitive quantification of endogenous brassinosteroids in milligram fresh plant with a quaternary ammonium derivatization reagent by pipette-tip solid-phase extraction coupled with ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2016, vol. 1456, pp. 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.026>
39. Gamoh K., Sawamoto H., Kakatsuto S., Watabe Y., Arimoto H. Ferroceneboronic acid as a derivatization reagent for the determination of brassinosteroids by high-performance liquid-chromatography with electrochemical detection. *Journal of Chromatography*, 1990, vol. 515, pp. 227–231. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)89317-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)89317-1)
40. Frolova N., Orlova A., Popova V., Bilova T., Frolov A. Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS) in the plant metabolomics toolbox: sample preparation and instrumental analysis. *Biomolecules*, 2026, vol. 16, no. 1, pp. 16. <https://doi.org/10.3390/biom16010016>
41. Chen X., Wang Y., Ye Y., Yu H., Wu B. The pre- and post-column derivatization on monosaccharide composition analysis, a review. *Chemistry & Biodiversity*, 2024, vol. 21, no. 8, pp. e202400749. <https://doi.org/10.1002/cbdv.202400749>
42. El Fellah S., Siren H. M. Recent developments in capillary electrophoresis of steroids and sterols. *Journal of Biomedical Research and Practice*, 2018, vol. 2, no. 1, pp. 100006.

43. Dembitsky V. M., Terent'ev A. O., Baranin S. V., Gursky M. E. Aromatic compounds and their fascinating boron complexes as potential quorum sensing molecules. *Vietnam Journal of Chemistry*, 2025, vol. 63, no. 6, pp. 883–911. <https://doi.org/10.1002/vjch.70013>
44. Dembitsky V. M., Al Quntar A. A., Srebnik M. Natural and synthetic small boron-containing molecules as potential inhibitors of bacterial and fungal quorum sensing. *Chemical Reviews*, 2011, vol. 111, no. 1, pp. 209–237. <https://doi.org/10.1021/cr100093b>
45. Dembitsky V. M., Smoum R., Al-Quntar A. A., Ali H. A., Pergament I., Srebnik M. Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms. *Plant Science*, 2002, vol. 163, no. 5, pp. 931–942. [https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(02\)00174-7](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(02)00174-7)
46. Hays Q., Lerouge P., Ropitiaux M., Anderson C. T., Lehner A. Storming the barricades of rhamnogalacturonan-II synthesis and function. *Plant Cell*, 2025, vol. 37, no. 6, pp. koaf088. <https://doi.org/10.1093/plcell/koaf088>
47. Kaczmarzka A., Pieczywek P. M., Cybulska J., Zdunek A. Structure and functionality of Rhamnogalacturonan I in the cell wall and in solution: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol. 278, pp. 118909. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118909>
48. Dembitsky V. M., Terent'ev A. O., Stolbov L. A., Pogodin P. V., Filimonov D. A., Poroikov V. V. Salicylic acid and its boron complexes as quorum sensing molecules. *Molecular Pharmaceutics*, 2025, vol. 22, no. 11, pp. 6499–6509. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.5c00848>
49. Dembitsky V. M., Terent'ev A. O., Baranin S. V. Boronosteroids as potential antitumor drugs: A review. *Tumor Discovery*, 2026, vol. 5, no. 1, pp. 14–33. <https://doi.org/10.36922/TD025290069>
50. Hardtke C. S. Transcriptional auxin-brassinosteroid crosstalk: Who's talking? *Bioessays*, 2007, vol. 29, no. 11, pp. 1115–1123. <https://doi.org/10.1002/bies.20653>
51. Halliday K. J. Plant hormones: The interplay of brassinosteroids and auxin. *Current Biology*, 2004, vol. 14, no. 23, pp. R1008–R1010. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2004.11.025>
52. Gerendás J., Schurr U. Physicochemical aspects of ion relations and pH regulation in plants – a quantitative approach. *Journal of Experimental Botany*, 1999, vol. 50, no. 336, pp. 1101–1114. <https://doi.org/10.1093/jxb/50.336.1101>
53. Felle H. H. pH: Signal and messenger in plant cells. *Plant Biology*, 2001, vol. 3, no. 6, pp. 577–591. <https://doi.org/10.1055/s-2001-19372>
54. Gómez-Soto D., Galván S., Rosales E., Bienert P., Abreu I., Bonilla I., Bolaños L., Reguera M. Insights into the role of phytohormones regulating pAtNIP5;1 activity and boron transport in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Science*, 2019, vol. 287, pp. 110198. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2019.110198>
55. Bolaños L., Abreu I., Bonilla I., Camacho-Cristóbal J. J., Reguera M. What can boron deficiency symptoms tell us about its function and regulation? *Plants*, 2023, vol. 12, no. 4, pp. 777. <https://doi.org/10.3390/plants12040777>
56. Shelp B. J., Marentes E., Kitheka A. M., Vivekanandan P. Boron mobility in plants. *Physiologia Plantarum*, 1995, vol. 94, no. 2, pp. 356–361. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1995.tb05323.x>
57. Estevez-Fregoso E., Kilic A., Rodríguez-Vera D., Nicanor-Juárez L. E., Romero-Rizo C. E. M., Farfán-García E. D., Soriano-Ursúa M. A. Effects of boron-containing compounds on liposoluble hormone functions. *Inorganics*, 2023, vol. 11, no. 2, pp. 84. <https://doi.org/10.3390/inorganics11020084>
58. Pizzorno L. Nothing boring about boron. *Integrative medicine (Encinitas, Calif.)*, 2015, vol. 14, no. 4, pp. 35–48.
59. Nakajima H., Yokota T., Takahashi N., Matsumoto T., Noguchi M. Changes in endogenous ribosyl-trans-zeatin and IAA levels in relation to the proliferation of tobacco crown gall cells. *Plant and Cell Physiology*, 1981, vol. 22, no. 8, pp. 1405–1410. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.pcp.a076293>
60. Chu J.-M., Qi C.-B., Huang Y.-Q., Jiang H.-P., Hao Y.-H., Yuan B.-F., Feng Y.-Q. Metal oxide-based selective enrichment combined with stable isotope labeling-mass spectrometry analysis for profiling of ribose conjugates. *Analytical Chemistry*, 2015, vol. 87, no. 14, pp. 7364–7372. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01614>
61. Zhou T., Hua Y., Huang Y., Ding G., Shi L., Xu F. Physiological and transcriptional analyses reveal differential phytohormone responses to boron deficiency in *Brassica napus* genotypes. *Frontiers in Plant Science*, 2016, vol. 7, pp. 221. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00221>
62. Eggert K., von Wirén N. Response of the plant hormone network to boron deficiency. *New Phytologist*, 2017, vol. 216, no. 3, pp. 868–881. <https://doi.org/10.1111/nph.14731>
63. Li J., Fan H., Song Q., Jing L., Yu H., Li R., Zhang P., Liu F., Li W., Sun L., Xu J. Physiological and molecular bases of the boron deficiency response in tomatoes. *Horticulture Research*, 2023, vol. 10, no. 12, pp. uhad229. <https://doi.org/10.1093/hr/uhad229>
64. Routray I., Ali S. Boron induces lymphocyte proliferation and modulates the priming effects of lipopolysaccharide on macrophages. *PLoS ONE*, 2016, vol. 11, no. 3, pp. e0150607. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0150607>
65. Bolaños L., Lukaszewski K., Bonilla I., Blevins D. Why boron? *Plant Physiology and Biochemistry*, 2004, vol. 42, no. 11, pp. 907–912. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2004.11.002>
66. Camacho-Cristóbal J. J., Rexach J., Herrera-Rodríguez M. B., Navarro-Gochicoa M. T., González-Fontes A. Boron deficiency and transcript level changes. *Plant Science*, 2011, vol. 181, no. 2, pp. 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2011.05.001>
67. Delfourne E., Véronique J., Gorrichon L., Munoz A., Lamandé L. Borates cycliques prepares a partir des acides shikimique et quinique et de leurs esters méthyliques – structure et stabilité en solution dans l'eau. *Tetrahedron*, 1989, vol. 45, no. 9, pp. 2605–2614. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)80091-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)80091-0)
68. Kochkodan V., Darwish N. B., Hilal N. Chapter 2 - The Chemistry of Boron in Water. Kabay N., Bryjak M., Hilal N. *Boron Separation Processes*. Amsterdam, Elsevier Publ., 2015, pp. 35–63. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63454-2.00002-2>

69. Lewis D. H. Are there inter-relations between the metabolic role of boron, synthesis of phenolic phytoalexins and the germination of pollen? *New Phytologist*, 1980, vol. 84, no. 2, pp. 261–270. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1980.tb04426.x>

70. Guerra D., Anderson A. J. The effect of iron and boron amendments on infection of bean by *Fusarium solani*. *Phytopathology*, 1985, vol. 75, no. 9, pp. 989–991. <https://doi.org/10.1094/phyto-75-989>

Information about the authors

Dembitsky Valery M. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Researcher. N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (47, Leninsky prospect, 119991, Moscow, Russia). E-mail: devalery@gmail.com

Terent'ev Alexander O. – Academician of the Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Director. N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (47, Leninsky prospect, 119991, Moscow, Russia). E-mail: terentev@ioc.ac.ru

Baranin Sergey V. – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (47, Leninsky prospect, 119991, Moscow, Russia). E-mail: svbar@ioc.ac.ru

Zhabinskii Vladimir N. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Chief Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vz@iboch.by

Информация об авторах

Дембицкий Валерий Михайлович – доктор химических наук, профессор, научный сотрудник. Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН (Ленинский пр-т, 47, 119991, Москва, Россия). E-mail: devalery@gmail.com

Терентьев Александр Олегович – академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор. Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН (Ленинский пр-т, 47, 119991, Москва, Россия). E-mail: terentev@ioc.ac.ru

Баранин Сергей Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН (Ленинский пр-т, 47, 119991, Москва, Россия). E-mail: svbar@ioc.ac.ru

Жабинский Владимир Николаевич – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. В. Ф. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vz@iboch.by