



ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

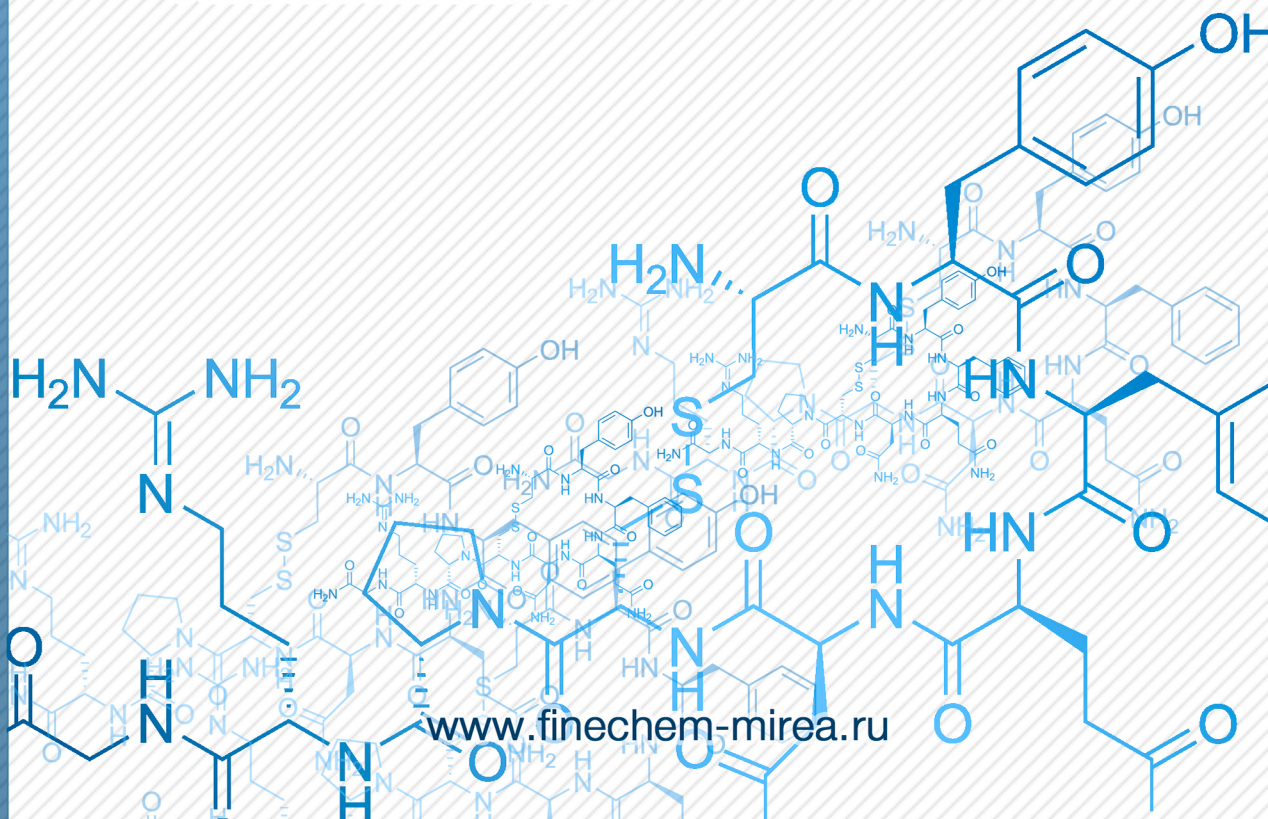
Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

19(5)

2024

www.finechem-mirea.ru





ISSN 2410-6593 (Print)
ISSN 2686-7575 (Online)

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies.
Том 19, № 5, 2024

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies.
Vol. 19, No. 5, 2024

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5>
www.finechem-mirea.ru

**Тонкие химические технологии =
Fine Chemical Technologies
2024, том 19, № 5**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

Учредитель и издатель

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» 119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.
Периодичность: один раз в два месяца.
Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.

Индексируется: SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, РИНЦ (Science Index), RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Главный редактор:

Тимошенко Андрей Всеволодович – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Заместитель главного редактора:

Фомичёв Валерий Вячеславович – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Выпускающий редактор:

Дураков Сергей Алексеевич – к.х.н., доцент, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, durakov@mirea.ru

Редакция:

Зав. редакцией	к.т.н. Г.Д. Середина
Редактор	С.М. Мазина
Научные редакторы	д.х.н., проф. Т.М. Буслаева д.х.н., проф. А.А. Ищенко д.т.н., проф. А.В. Марков д.х.н., проф. В.А. Тверской
Компьютерная верстка	С.В. Трофимов

РФ, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Р-108.
Тел.: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =
Fine Chemical Technologies
2024, Vol. 19, No. 5**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

Founder and Publisher

Federal State Budget
Educational Institution of Higher Education
“MIREA – Russian Technological University”
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.
Publication frequency: bimonthly.
The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.

The journal is indexed: SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI, Ulrich's International Periodicals Directory

Editor-in-Chief:

Andrey V. Timoshenko – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, timoshenko@mirea.ru

Deputy Editor-in-Chief:

Valery V. Fomichev – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, fomichev@mirea.ru

Executive Editor:

Sergey A. Durakov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, durakov@mirea.ru

Editorial staff:

Managing Editor	Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina
Editor	Sofya M. Mazina
Science editors	Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy
Desktop publishing	Sergey V. Trofimov

86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.
Phone: +7 (499) 600-80-80 (#31288)
E-mail: seredina@mirea.ru

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Блохин Андрей Викторович – д.х.н., профессор
Белорусского государственного университета, Минск,
Беларусь.
Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

Верёвкин Сергей Петрович – д.т.н., профессор
Университета г. Росток, Росток, Германия.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Жижин Константин Юрьевич – член-корр.
Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Иванов Игорь Владимирович – д.х.н., профессор,
МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Кардона Карлос Ариэль – PhD, профессор
Национального университета Колумбии, Манисалес,
Колумбия.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Крутько Эльвира Тихоновна – д.т.н., профессор
Белорусского государственного технологического
университета, Минск, Беларусь.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Мирошников Анатолий Иванович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт биоорганической
химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН,
председатель Президиума Пушкинского научного
центра РАН, Москва, Российская Федерация.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Музафаров Азиз Мансурович – академик РАН,
д.х.н., профессор, Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва,
Российская Федерация.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

EDITORIAL BOARD

Andrey V. Blokhin – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
Belarusian State University, Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 7101971167,
ResearcherID AAF-8122-2019,
<https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>,
blokhin@bsu.by.

Sergey P. Verevkin – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
University of Rostock, Rostock, Germany.
Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>,
Sergey.verevkin@uni-rostock.de.

Konstantin Yu. Zhizhin – Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.),
Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic
Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013,
<http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>,
kyuzhizhin@igic.ras.ru.

Igor V. Ivanov – Dr. Sci. (Chem.), Professor,
MIREA – Russian Technological University, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016,
<http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>,
ivanov_i@mirea.ru.

Carlos A. Cardona – PhD (Eng.), Professor,
National University of Columbia, Manizales,
Colombia.
Scopus Author ID 7004278560,
<http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>,
ccardonaal@unal.edu.co.

Elvira T. Krut'ko – Dr. Sci. (Eng.), Professor,
Belarusian State Technological University,
Minsk, Belarus.
Scopus Author ID 6602297257,
ela_krutko@mail.ru.

Anatolii I. Miroshnikov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin
and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry
of the RAS, Member of the Presidium of the RAS,
Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino
Research Center, Moscow, Russian Federation.
Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017,
aiv@ibch.ru.

Aziz M. Muzafarov – Academician at the RAS,
Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute
of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow,
Russian Federation.
Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011,
<https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>,
aziz@ineos.ac.ru.

Новаков Иван Александрович – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Озерин Александр Никифорович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Пакканен Тапани – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Помбейро Армандо – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института Университета Лиссабона, Португалия. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Пышный Дмитрий Владимирович – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Сигов Александр Сергеевич – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Тойкка Александр Матвеевич – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Трохимчук Анджеј – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Цивадзе Аслан Юсупович – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

Ivan A. Novakov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation. Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, president@vstu.ru.

Alexander N. Ozerin – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, ozerin@ispm.ru.

Tapani A. Pakkanen – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland. Scopus Author ID 7102310323, tapani.pakkanen@uef.fi.

Armando J.L. Pombeiro – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal. Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, pombeiro@ist.utl.pt.

Dmitrii V. Pyshnyi – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation. Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, pyshnyi@niboch.nsc.ru.

Alexander S. Sigov – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, sigov@mirea.ru.

Alexander M. Toikka – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation. Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, a.toikka@spbu.ru.

Andrzej W. Trochimczuk – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Scopus Author ID 7003604847, andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl.

Aslan Yu. Tsivadze – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, tsiv@phyche.ac.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

- 393** | **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**
П.В. Постников, А.В. Полосин, Н.Б. Савельева, С.А. Курбаткин, Ю.А. Ефимова, Е.С. Мочалова
Идентификация метаболитов гипоксена в образцах мочи методом газовой хроматографии – tandemной масс-спектрометрии с целью антидопингового контроля
- 408** | **БИОХИМИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ**
А.С. Епифанов, В.Е. Шершов, С.А. Суржиков, А.В. Чудинов, С.А. Лапа
Исследование субстратных свойств флуоресцентно-меченых пиримидинтрифосфатов в рекомбинантной полимеразной амплификации
- 418** | *И.А. Нечаева, А.С. Парфенова, А.С. Филиппова, А.Е. Филонов*
Солюбилизация *n*-гексадекана мицеллярными растворами трегалолипида — ПАВ биологического происхождения
- 429** | **СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**
А.В. Марков, А.Е. Зверев, В.А. Марков
Особенности изменения термического коэффициента электрического сопротивления при нагревании электропроводящих композиций кристаллизующихся полиолефинов с техническим углеродом
- 441** | *О.О. Тужиков, Л.Ю. Донецкова, С.М. Соломахин, А.В. Налесная, А. Аль-Хамзави, Б.А. Буравов, С.В. Борисов, О.И. Тужиков*
Реологические свойства фосфорсодержащего олигоэфир(мет)акрилата для переработки методом вакуумной инфузии
- 452** | **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**
Alaa Adnan Rashad, Dina A. Najeeb, Shaymaa M. Mahmoud, Evon Akram, Khalid Zainulabdeen, Salam Dulaimi, Rahimi M. Yusop
Optical and surface properties of Schiff base ligands and Cu(II) and Co(II) complexes
- 462** | **АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**
Д.А. Александрова, Т.Б. Меламед, Е.П. Баберкина, Е.С. Осина, Л.А. Лузенина, А.А. Каплин, Р.В. Якушин, А.Е. Коваленко, Г.В. Цаплин, Ю.Б. Синькевич, А.А. Фенин, Ю.Р. Шалтаева, В.В. Беляков, А.О. Шабля, А.Г. Сазонов
Анализ спектров ионной подвижности хлорацетофенона, трис(2-хлорэтил)амин и метилмеркаптана

Contents

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

393

Pavel V. Postnikov, Andrey V. Polosin, Nadezhda B. Savelieva, Sergey A. Kurbatkin, Yulia A. Efimova, Elena S. Mochalova

Identification of hypoxene metabolites in urine samples using gas chromatography–tandem mass spectrometry for anti-doping control

BIOCHEMISTRY AND BIOTECHNOLOGY

408

Aleksei S. Epifanov, Valeriy E. Shershov, Sergey A. Surzhikov, Alexander V. Chudinov, Sergey A. Lapa

Investigation of the substrate properties of fluorescently labeled pyrimidine triphosphates in recombinase polymerase amplification

418

Irina A. Nechaeva, Anastasia S. Parfenova, Anastasia S. Filippova, Andrey E. Filonov

Solubilization of *n*-hexadecane by micellar solutions of trehalolipid—surfactants of biological origin

SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES

429

Anatoly V. Markov, Alexander E. Zverev, Vasily A. Markov

Features of the change in the thermal coefficient of electrical resistance upon heating electrically conductive composites of crystallizable polyolefins with carbon black

441

Oleg O. Tuzhikov, Lyubov Yu. Donetskova, Semyon M. Solomakhin, Anna V. Nalesnaya, Ali Al-Hamzawi, Boris A. Buravov, Sergey V. Borisov, Oleg I. Tuzhikov

Rheological properties of phosphorus-containing oligoester(meth)acrylate for processing by vacuum infusion

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

452

Alaa Adnan Rashad, Dina A. Najeeb, Shaymaa M. Mahmoud, Evon Akram, Khalid Zainulabdeen, Salam Dulaimi, Rahimi M. Yusop

Optical and surface properties of Schiff base ligands and Cu(II) and Co(II) complexes

ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

462

Daria A. Aleksandrova, Tatiana B. Melamed, Elena P. Baberkina, Ekaterina S. Osinova, Lidiya A. Luzenina, Artem A. Kaplin, Roman V. Yakushin, Aleksey E. Kovalenko, Grigory V. Tsaplin, Yuri B. Sinkevich, Anatoliy A. Fenin, Julia R. Shaltaeva, Vladimir V. Belyakov, Aleksey O. Shablya, Andrey G. Sazonov

Analysis of the ion mobility spectra of chloroacetophenone, tris(2-chloroethyl)amine, and methanethiol

УДК 543.544.3;615.03

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-393-407>

EDN JSXAYU



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Идентификация метаболитов гипоксена в образцах мочи методом газовой хроматографии – tandemной масс-спектрометрии с целью антидопингового контроля

П.В. Постников^{1,✉}, А.В. Полосин¹, Н.Б. Савельева¹, С.А. Курбаткин², Ю.А. Ефимова²,
Е.С. Мочалова¹

¹Национальная антидопинговая лаборатория (Институт), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (НАДЛ МГУ), Москва, 105005 Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: drpavelpostnikov@gmail.com

Аннотация

Цели. Гипоксен — лекарственный препарат, обладающий антиоксидантным и антигипоксическим эффектами за счет увеличения утилизации митохондриями кислорода, интенсификации окислительного фосфорилирования и, как следствие, улучшения тканевого дыхания. Спортсмены принимают его при длительных нагрузках для увеличения работоспособности и уменьшения физического переутомления. Всемирное антидопинговое агентство с 2023 г. внесло препарат в мониторинговую программу на основании того, что он является потенциальным регулятором метаболизма, т.е. может использоваться для получения конкурентного преимущества и быть претендентом на включение в Запрещенный список. В настоящее время отсутствуют какие-либо исследования и научные публикации по идентификации гипоксена в биожидкостях для антидопингового контроля. В связи с этим, целью работы было определение возможных метаболитов препарата и их хромато-масс спектрометрических характеристик в образцах мочи методом газовой хроматографии – tandemной масс-спектрометрии (ГХ–МС/МС) для скрининг-процедуры допинг-контроля.

Методы. Пробоподготовку образцов мочи проводили с применением ферментативного гидролиза, жидкость-жидкостной экстракции и дериватизации. Для анализа использовали метод ГХ–МС/МС. Скрининг метаболитов гипоксена осуществлялся в режиме полного ионного тока после фрагментации выбранных парент-ионов.

Результаты. В образцах мочи добровольцев ($n = 3$) идентифицированы три специфичных метаболита гипоксена (m/z 342, 300 и 346, включая триметилсилил-производные), которые могут выступать в качестве маркеров приема целевого антигипоксанта; приведены их возможные структурные формулы. Изучены кривые выведения двух метаболитов с m/z 300 и m/z 346 с мочой, максимальная концентрация которых достигается спустя 8–14 и 1.5–6 ч соответственно. Установлено, что данные метаболиты надежно идентифицируются в моче спустя 90 ч и более после однократного приема препарата.

Выводы. Впервые определены возможные структуры метаболитов гипоксена в образцах мочи добровольцев и установлены их хромато-масс-спектрометрические характеристики. Разработанный подход может быть применен для скринингового анализа с целью антидопингового контроля.

Ключевые слова

гипоксен, метаболиты, антигипоксанта, допинг-контроль, газовая хроматография/tandemная масс-спектрометрия

Поступила: 21.03.2024

Доработана: 08.04.2024

Принята в печать: 15.04.2024

Для цитирования

Постников П.В., Полосин А.В., Савельева Н.Б., Курбаткин С.А., Ефимова Ю.А., Мочалова Е.С. Идентификация метаболитов гипоксена в образцах мочи методом газовой хроматографии – тандемной масс-спектрометрии с целью антидопингового контроля. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(5):393–407. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-393-407>

RESEARCH ARTICLE

Identification of hypoxene metabolites in urine samples using gas chromatography–tandem mass spectrometry for anti-doping control

Pavel V. Postnikov¹, ✉, Andrey V. Polosin¹, Nadezhda B. Savelieva¹, Sergey A. Kurbatkin², Yulia A. Efimova², Elena S. Mochalova¹

¹National Anti-Doping Laboratory (Institute), M.V. Lomonosov Moscow State University (NADL MSU), Moscow, 105005 Russia

²MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: pletneva@mirea.ru

Abstract

Objectives. Hypoxen is a drug which possesses antioxidant and antihypoxic effects. It achieves this by increasing the utilization of oxygen by mitochondria, intensifying oxidative phosphorylation, and as a result, improving tissue respiration. Athletes take it during prolonged exercise, in order to increase efficiency and reduce physical overwork. Since 2023, the World Anti-Doping Agency has included the drug in the monitoring program, in the belief that it can be used to gain a competitive advantage. It is thus a candidate for inclusion in the Prohibited List as a potential regulator of the human metabolism. Currently, there are no studies or scientific publications focusing on the identification of hypoxene in biofluids for the purpose of anti-doping control. The aim of this study is to determine the possible metabolites of the drug and their chromato-mass spectrometric characteristics in urine samples using gas chromatography–tandem mass spectrometry (GC–MS/MS) for doping control screening purposes.

Methods. Sample preparation of urine samples was carried out using enzymatic hydrolysis, liquid–liquid extraction and derivatization. The GC–MS/MS method was used for analysis. Screening of hypoxene metabolites was carried out in the mode of total ion current after fragmentation of selected parent ions.

Results. Three specific metabolites of hypoxene (m/z 342, 300, and 346, including trimethylsilyl derivatives) were identified in urine samples of volunteers ($n = 3$). They can act as markers for taking the target antihypoxant, and their possible structural formulas are given. The excretion curves of two metabolites with an m/z of 300 and 346 respectively in urine were studied. The maximum concentration is reached after 8–14 and 1.5–6 h, respectively. It was established, that these metabolites are reliably identified in urine 90 h or more after a single dose of the drug.

Conclusions. Possible structures of hypoxene metabolites in urine samples from volunteers were determined for the first time and their chromato-mass spectrometric characteristics were established. The approach developed in this study can be used for screening analysis of hypoxene for the purpose of anti-doping control.

Keywords

hypoxen, metabolites, antihypoxant, antidoping control, gas chromatography–tandem mass-spectrometry (GC–MS/MS)

Submitted: 21.03.2024

Revised: 08.04.2024

Accepted: 15.04.2024

For citation

Postnikov P.V., Polosin A.V., Savelieva N.B., Kurbatkin S.A., Efimova Yu.A., Mochalova E.S. Identification of hypoxene metabolites in urine samples using gas chromatography–tandem mass spectrometry for anti-doping control. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):393–407. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-393-407>

ВВЕДЕНИЕ

Гипоксен (полидигидроксифенилентиосульфонат натрия) представляет собой группу синтетических производных хинона, обладающих выраженным антигипоксическим действием. Препарат был создан советскими учеными еще в 1970-х гг., для медицинского применения разрешен с 1997 г. под названием «Олифен» [1]. Механизм его действия до конца не изучен, но важную роль в данном механизме могут играть уменьшение повреждающего действия активных форм кислорода на биомембраны, уменьшение концентрации лактатного ацидоза в условиях гипоксии за счет коррекции нарушенной электронтранспортной функции митохондриального ферментного комплекса (МФК-1) [1], а также снижение кальциевой нагрузки на уровне митохондрий¹. Гипоксен способен прокладывать дополнительный канал в обход поврежденных первого и второго комплексов дыхательной цепи митохондрий, что способствует восстановлению процесса образования аденозинтрифосфата и креатинфосфата, нарушенного различными факторами [1]. Помимо противогипоксического эффекта препарат обладает выраженными про- и антиоксидантными свойствами [2–3]. Так, он активирует аутоокисление адреналина на 213%¹, а также подавляет образование супероксидного аниона O²⁻. Антиоксидантные свойства обусловлены тем, что гидроксильные группы полидигидрофенилновой структуры легко отдают атом водорода и могут связывать свободные радикалы.

Клиническая эффективность препарата продемонстрирована во многих научных работах [4–8]. Он используется в комплексном лечении и в восстановительном периоде после пневмоний и острых бронхитов, при алкогольной интоксикации [7], для профилактики инфарктов, стенокардии и инсультов [4], при повышенных физических нагрузках и состоянии гипоксии, а также выявлен его гастропротективный эффект [8]. Гипоксен применяется в фармакологической подготовке атлетов более десяти лет в качестве средства, увеличивающего устойчивость организма к гипоксии и повышающего работоспособность за счет восстановления

нарушенных процессов образования аденозинтрифосфорной кислоты [9], однако некоторые аспекты его влияния на ряд систем организма спортсменов остаются неизученными.

С 2023 г. Всемирное антидопинговое агентство (ВАДА) внесло гипоксен в мониторинговую программу как потенциальный регулятор метаболизма с формулировкой «для оценки неправильного использования в спорте в соревновательный и внесоревновательный периоды»². Препарат может оказаться в Запрещенном списке³ уже в 2025 г. В связи с этим, перед антидопинговым сообществом встала задача его идентификации в биологических жидкостях. В научной литературе полностью отсутствует какая-либо информация как об определении препарата с целью антидопингового контроля в образцах биожидкости человека, так и об изучении его метаболизма и фармакокинетики. Приводится лишь информация по подтверждению синтезированной структуры методами матричной активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) [10], электронного парамагнитного резонанса, ИК-спектроскопии [10, 11]. В нашей статье впервые предлагается аналитический подход на основе метода газовой хроматографии – тройной квадрупольной тандемной масс-спектрометрии (ГХ–МС/МС) по детекции возможных метаболитов гипоксена в образцах мочи добровольцев с целью антидопингового контроля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и объекты анализа

Для проведения экспериментов использовали лекарственный препарат гипоксен, приобретенный в аптечной сети производства ЗАО «Корпорация Олифен» (Москва, Россия); образцы мочи нескольких добровольцев ($n = 3$), не принимавших ранее гипоксен, производных хинона или каких-либо биологически-активных добавок (БАД) в возрасте 35 ± 7 лет; пол не учитывался. Препарат реализуется через аптечные сети и разрешен к применению в качестве средства безрецептурного отпуска. Для поиска возможных метаболитов добровольцы принимали

¹ Изучение механизма противогипоксического действия искусственных производных хинона. Научный грант № 04-04-97279. 2004 г. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=cwevtp>. Дата обращения 21.01.2024 г. [Study of the mechanism of antihypoxic action of artificial quinone derivatives. Grant No. 04-04-97279. 2004. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=cwevtp>. Accessed January 21, 2024.]

² The 2024 Monitoring Program. URL: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/2023-09/2024_list_monitoring_program_en_final_22_september_2023.pdf. Дата обращения 29.01.2024 г. [The 2024 Monitoring Program. URL: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/2023-09/2024_list_monitoring_program_en_final_22_september_2023.pdf. Accessed January 29, 2024.]

³ The 2024 List of prohibited substances. URL: [http://rusada.ru/upload/iblock/836/drtkaf3eckdo1jrnjxacdwqkbm054m1n/Запрещенный%20список%202024%20\(1\).pdf](http://rusada.ru/upload/iblock/836/drtkaf3eckdo1jrnjxacdwqkbm054m1n/Запрещенный%20список%202024%20(1).pdf). Дата обращения 29.01.2024 г. [The 2024 List of prohibited substances. URL: [http://rusada.ru/upload/iblock/836/drtkaf3eckdo1jrnjxacdwqkbm054m1n/Запрещенный%20список%202024%20\(1\).pdf](http://rusada.ru/upload/iblock/836/drtkaf3eckdo1jrnjxacdwqkbm054m1n/Запрещенный%20список%202024%20(1).pdf). Accessed January 29, 2024.]

препарат по следующей схеме: 1 день — 5 капсул, 2 день — 6 капсул, 3 день — 7 капсул, в одно и то же время днем, предварительно сдав бланковую мочу перед курсом приема. Образцы мочи отбирали в стерильные контейнеры для мочи объемом 80 мл, маркировали их, хранили при температуре +4°C и анализировали на следующий день.

Для изучения выведения гипоксена трое других добровольцев принимали однократную терапевтическую дозу препарата (8 капсул), после чего у них отбирали образцы мочи ежедневно в течение 7 дней по следующей схеме — в первые два дня каждые 3–5 ч, последующие — однократно утром натощак. Образцы с указанием даты и времени отбора также хранили при температуре +4°C или замораживали при –20°C до проведения пробоподготовки. Работа выполнена в соответствии с этическим кодексом ВАДА (WADA Code of Ethics)⁴, получены письменные разрешения добровольцев на использование их биологического материала для проведения исследований.

В качестве внутреннего стандарта использовали 17 α -метилтестостерон (сертифицированный стандарт, раствор с концентрацией 1 мг/мл, NMI, Австралия). Также использовали диэтиловый эфир и *n*-пентан производства *JT Baker* (Нидерланды); сульфат натрия безводный, карбонат, гидрокарбонат калия, DL-дитиотреитол, иодид аммония, дигидрофосфат калия, натрия фосфат двухосновный дигидрат, азид натрия производства *Sigma-Aldrich* (США); аргон сжатый 5.0 с чистотой не менее 99.999% и гелий сжатый 6.0 с чистотой не менее 99.999% (Россия). Для проведения дериватизации использовали *N*-метил-*N*-(триметил)трифторацетамид производства *Macherey-Nagel* (Германия). Для гидролиза брали β -глюкуронидазу *E. Coli* K12 (*Roche Diagnostics*, Германия). Для приготовления буферных растворов применяли деионизированную воду, удельное сопротивление 18.2 МОм·см.

Вспомогательное оборудование

Твердотельный нагреватель с программируемой температурой (*Thermo*, США); кримпер, декаппер, полипропиленовые виалы с силанизированными вставками объемом 0.2 мл (*Macherey-Nagel*, Duren, Германия); автоматические дозаторы переменного объема 500–5000 мкл, 10–200 мкл (*Eppendorf*, Германия) и наконечники к ним; настольная центрифуга с горизонтальным ротором *Rotixa 50 RS* (*Hettich*,

Германия); автоматический шейкер; аналитические весы *Ohaus Discovery DV215CD* (точность 5 знаков) (*Ohaus Corp.*, Швейцария); стеклянные пробирки с завинчивающимися крышками 16 × 125 мм; аппарат для встряхивания жидкости *Vortex* (*Scientific industries Inc.*, США); низкотемпературный жидкостный термостат (–30 ± 5°C) (*Grant Instruments*, Великобритания); термостат-инкубатор (55 ± 3°C) (*Binder*, Германия); колонка для газовой хроматографии *HP Ultra-1* 17 м × 0.2 мм, 0.11 мкм (*Agilent*, США).

Пробоподготовка

Для пробоподготовки образцов мочи добровольцев до (негативный контроль) и после приема препарата использовали стеклянные пробирки объемом 16 мл. Для анализа брали по 3 мл образцов мочи [10]. В каждую пробирку добавляли 1 мл буферной смеси для проведения гидролиза. Буферную смесь для гидролиза готовили следующим образом: 54 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 68 г K_2HPO_4 и 1 г азида натрия доводили деионизированной водой до 1000 мл (pH 6.2–6.5). Далее в мерную колбу на 1000 мл переносили содержимое 2 флаконов β -глюкуронидазы (2 × 15 мл), добавляли 150 мкл раствора метилтестостерона (внутреннего стандарта) с концентрацией 1 мг/мл и доводили свежеприготовленным фосфатным буферным раствором до метки. Затем пробирки встряхивали на аппарате типа *Vortex* и инкубировали в течение 60 ± 10 мин в термостате при 55 ± 3°C. После этого в каждую пробирку добавляли по 1–2 г безводного сульфата натрия, встряхивали в течение 10 с, добавляли по 1 мл карбонатного буферного раствора и повторно встряхивали в течение 5–10 с. Карбонатный буферный раствор готовили следующим образом: взвешивали по 60 г K_2CO_3 и KHCO_3 и доводили раствор до 800 мл деионизированной водой (pH 9.6–9.9). Полученный раствор хранили в бутылке темного стекла. После остывания добавляли по 5 мл диэтилового эфира (или *n*-пентана) и перемешивали в течение 20 ± 5 мин на ротационной мешалке для проведения жидкость-жидкостной экстракции. Далее раствор центрифугировали 3–4 мин при 3000 об/мин, и пробирки помещали в низкотемпературный жидкостный термостат. Затем органический растворитель переносили в пробирки для дериватизации и упаривали досуха при температуре 70 ± 5°C в течение 20–30 мин. В каждую пробирку добавляли по 50 мкл реактива для дериватизации и нагревали

⁴ WADA Code of Ethics. URL: https://www.wada-ama.org/sites/default/files/2022-01/wada_code_of_ethics_nov_2021_final.pdf. Дата обращения 02.02.2024 г. / Accessed February 02, 2024.

при $70 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 25 мин. Впоследствии реакционную смесь охлаждали и переносили в вials с силанизированными стеклянными вставками, плотно закрывали и анализировали.

Параметры инструментального анализа методом газовой хроматографии – тройной квадрупольной тандемной масс-спектрометрии

ГХ–МС/МС анализ проводили с использованием газового хроматографа Trace 1310, соединенного с тройным квадрупольным масс-спектрометром модели TSQ Quantum XLS и автосамплером модели TriPlus RSH (*Thermo Fisher Scientific*, США). Хроматографическая колонка — Agilent HP Ultra 1 (20 м × 0.18 мм, толщина пленки 0.18 мкм). Газ-носитель — гелий (чистота 6.0), скорость потока 1.1 мл/мин. Температура инжектора и на устройстве линии сопряжения — 280°C , в ионном источнике (Trace GC Ultra) — 270°C . Температура интерфейса 300°C . Введение образцов проводили в режиме деления потока (1 : 20), объем вводимой пробы 2 мкл. Температурная программа: стартовая температура — 179°C , подъем до 235°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$, подъем до 310°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, время задержки 4.25 мин. Соотношение сигнал/шум считали равным 3 : 1. Масс-спектрометр: начало регистрации ионного тока — 2.9 мин, ток эмиссии 35–100 мкА, скорость сканирования 3.3 скан/мин, газ-мишень — аргон, давление аргона 1 мТорр. Ширина пропускания ионов на первом и третьем квадрупольях — 0.7. Детектирование метаболитов проводили в режиме сканирования полного ионного тока от конкретных ионов-предшественников.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно информации, приведенной в [13], гипоксен (Олифен) может состоять из полимерной цепи звеньев гидрохинона (от 2 до 6 звеньев), связанных ковалентно друг с другом в мета-положениях, и является натриевой солью поли-(2,5-дигидроксифенилен)-4-тиосульфокислоты. Ранее было показано [10], что звеньев гидрохинона в подобных соединениях может быть и больше, а его молекулярная масса составляет от 352 до 784 г/моль. Структурная формула действующего вещества лекарственного препарата представлена на рис. 1.

Как уже говорилось ранее, в открытом доступе отсутствует какая-либо информация или научные публикации о возможных метаболитах препарата и их идентификации в биологических жидкостях человека. Нами впервые проведено сопоставление

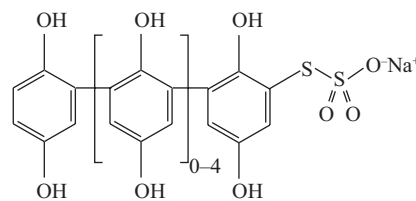


Рис. 1. Структурная формула гипоксена

Fig. 1. Structural formula of hypoxene

хроматограмм образцов мочи добровольцев до и после приема максимальных суточных доз гипоксена. В результате были обнаружены 4 соединения (рис. 2–5), три из которых отсутствуют в бланковой моче и могут являться специфичными метаболитами приема гипоксена (полидигидрокси-фенилентиосульфата) натрия (указаны красными стрелками на рис. 3–5). Интенсивность пиков данных веществ коррелирует с дозировками принятого препарата.

Два найденных вещества с временами удерживания 5.27 мин (m/z 254) и 5.44 мин (m/z 182) соответствуют триметилсилил-производным (TMS-производным) гидрохинона. Однако они не могут использоваться с целью антидопингового контроля и определения приема препарата, т.к. гидрохинон присутствует в организме в естественном состоянии и используется при производстве пищевых продуктов в качестве антиоксиданта.

TMS-производные гидрохинона обнаружены как в бланковой моче добровольцев, так и в водном растворе препарата и образцах мочи после его приема после проведения соответствующей пробоподготовки. Кроме того, сам гидрохинон, предположительно, также может выступать в качестве побочного вещества в процессе синтеза препарата.

Три других вещества со временами удерживания 8.99, 9.55 и 13.41 мин не обнаружены в бланковой моче, но присутствуют в водном растворе препарата и образцах после приема различных доз препарата, поэтому являются веществами экзогенного происхождения. На рис. 3–5 приводится сравнение участков хроматограмм образцов бланковой мочи и образцов мочи после приема гипоксена, показаны масс-спектры возможных веществ-метаболитов гипоксена, которые могут быть использованы в качестве маркеров приема антигипоксанта. Не было отмечено никаких мешающих пиков при сравнении хроматограмм образцов мочи добровольцев до и после приема препарата. Для подтверждения экзогенного происхождения каждого из данных веществ была проведена пробоподготовка раствора гипоксена в воде. Мы предположили, что характеристичными для определения метаболитов препарата могут являться

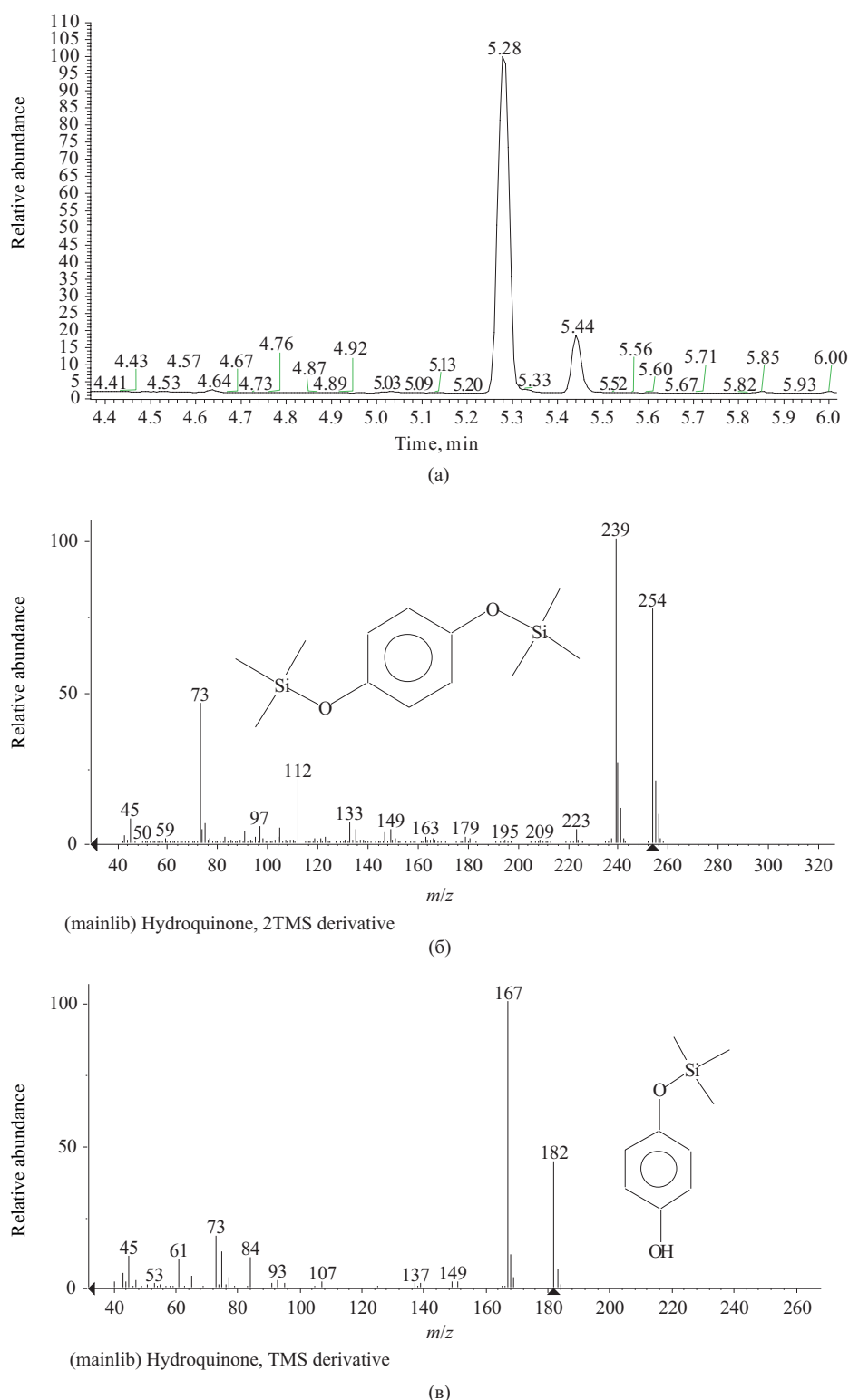


Рис. 2. Хроматограмма (а) и масс-спектры (б, в) ТМС-производных гидрохинона

Fig. 2. Chromatogram (a) and mass spectra (b, c) of TMS derivatives of hydroquinone

три иона, определенные в режиме сканирования полного ионного тока от конкретных ионов-предшественников — m/z 300, 342 и 346 (рис. 3в, 4в, 5в). Предполагаемые схемы фрагментации данных ионов приведены на рис. 6. Так, вещество с m/z 342 может

содержать в своей структуре три фрагмента гидрохинона, а тиосульфатная группа может быть заменена на $-\text{OH}$ (рис. 6а), что соответствует информации, приведенной в [10]. Кроме того, причиной такой замены может быть неустойчивость последней группы

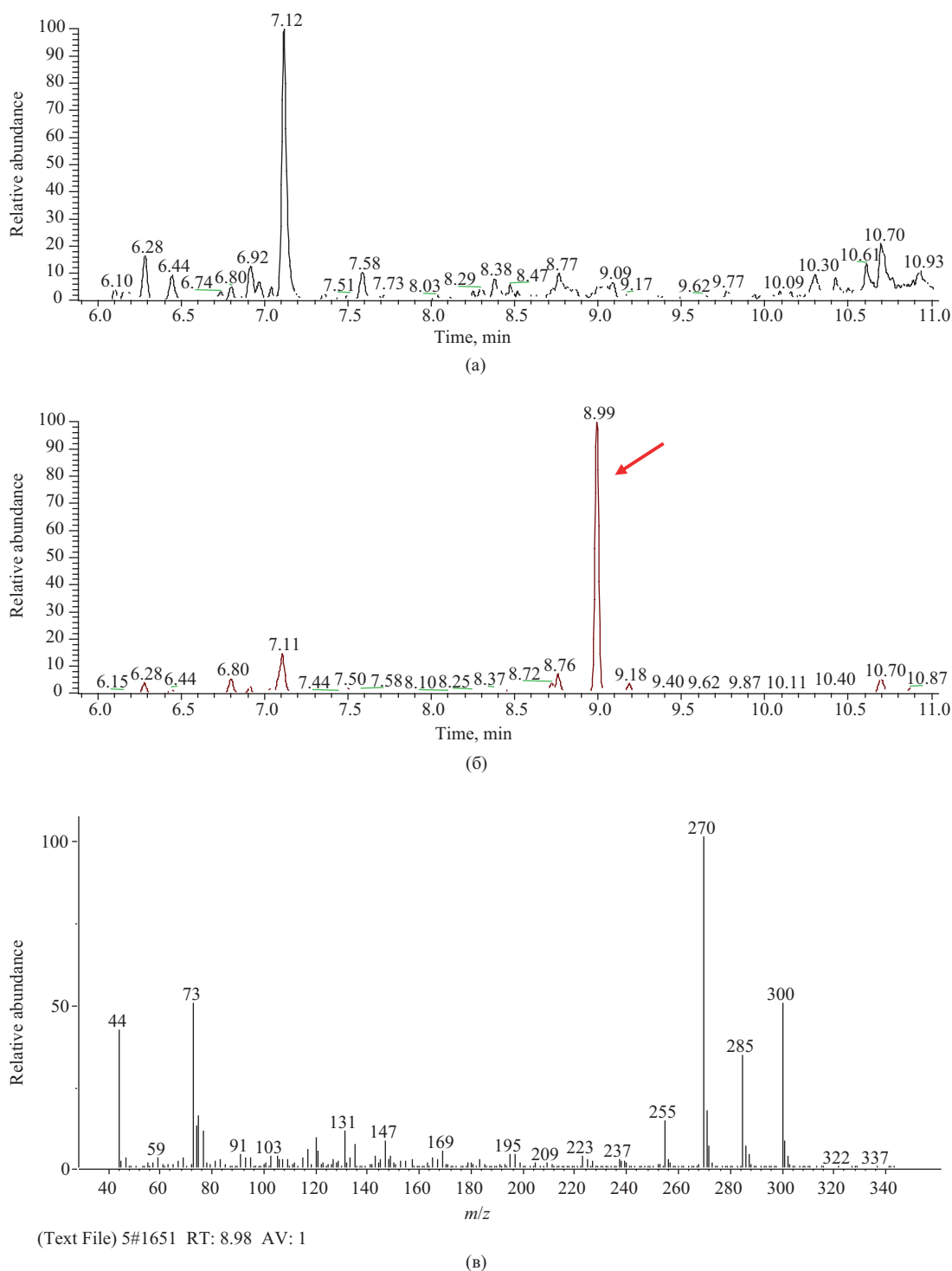


Рис. 3. Хромограмма образца мочи добровольца до (а), после (б) приема препарата и масс-спектр (в) обнаруженного вещества с временем удерживания 8.99 мин. Красной стрелкой указан пик метаболита гипоксена (полидигидроксифенилентиосульфата натрия)

Fig. 3. Chromatogram of a urine sample of a volunteer before (a), after (b) drug administration and mass spectrum (c) of the detected substance with a retention time of 8.99 min. The red arrow indicates the peak of hypoxene metabolite

к нагреванию и использование щелочного карбонатного буфера с pH 9.6–9.9 при пробоподготовке. Также данное вещество, предположительно, может образовываться как побочный продукт в процессе синтеза препарата.

Наиболее близким по структуре метаболитом гипоксена является вещество с m/z 346 (рис. 5). Оно представляет собой силированное производное дигидроксифенилентиосульфата натрия, состоящего из двух звеньев гидрохинона.

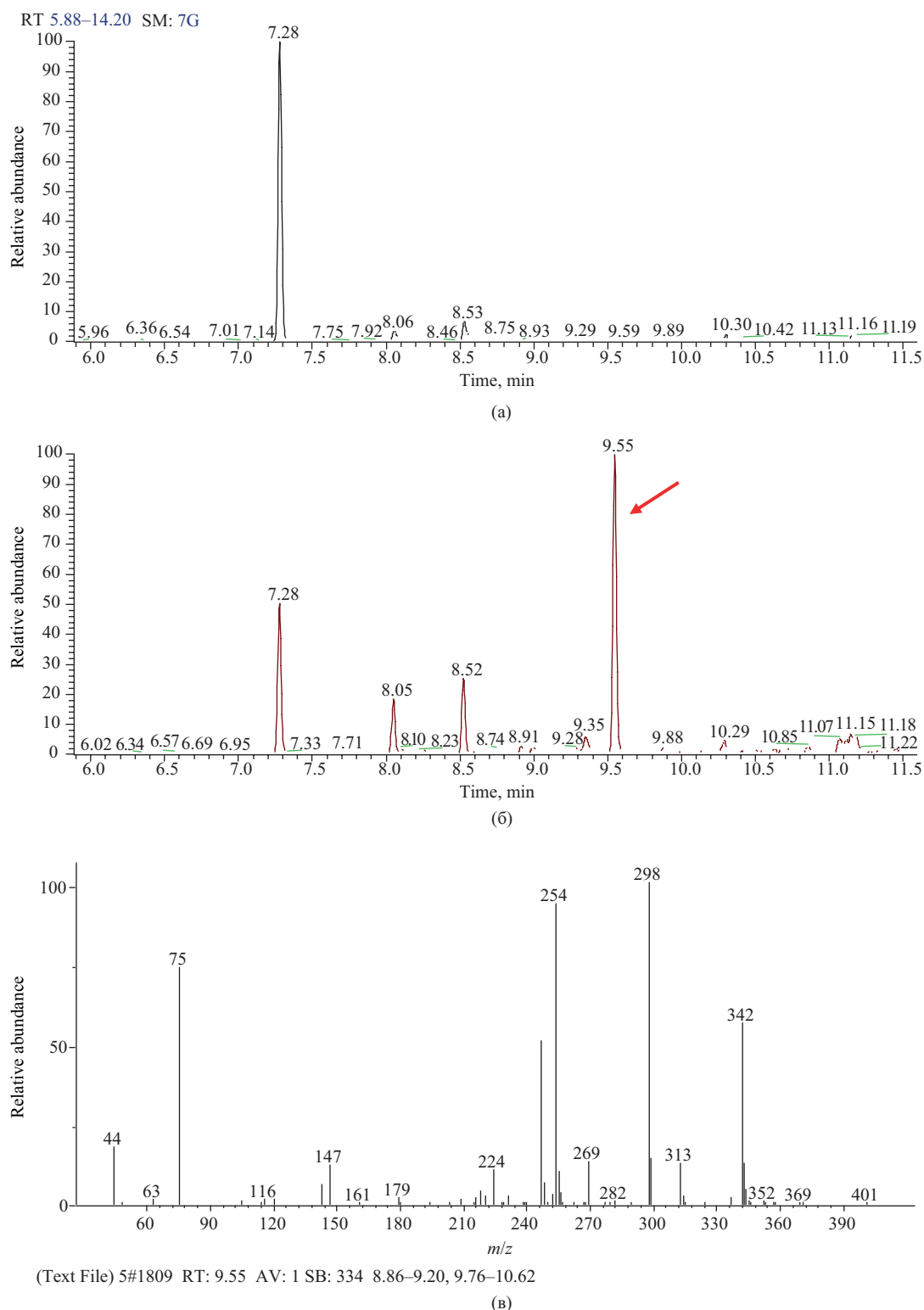


Рис. 4. Хроматограмма образца мочи добровольца до (а), после (б) приема препарата и масс-спектр (в) обнаруженного вещества со временем удерживания 9.55 мин. Красной стрелкой указан пик метаболита гипоксена (полидигидроксифенилентиосульфата натрия)

Fig. 4. Chromatogram of a urine sample of a volunteer before (a), after (b) drug administration and mass spectrum (c) of the detected substance with a retention time of 9.55 min. The red arrow indicates the peak of hypoxene metabolite

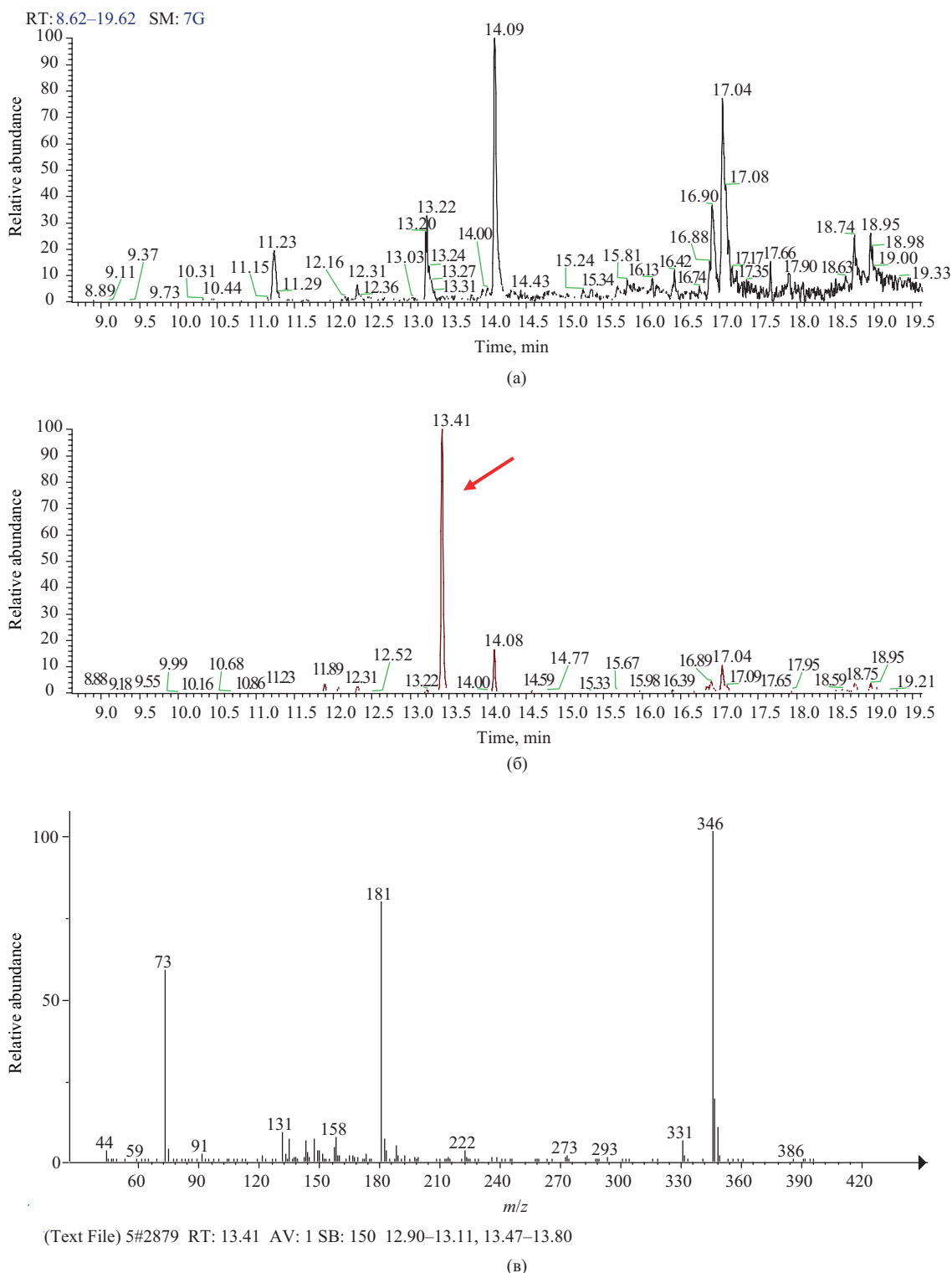


Рис. 5. Хромотограмма образца мочи добровольца до (а), после (б) приема препарата и масс-спектр (в) обнаруженного вещества со временем удерживания 13.41 мин. Красной стрелкой указан пик метаболита гипоксена (полидигидроксифенилентисульфоната натрия)

Fig. 5. Chromatogram of a urine sample of a volunteer before (a), after (b) drug administration and mass spectrum (c) of the detected substance with a retention time 13.41 min. The red arrow indicates the peak of hypoxene metabolite

Также один из метаболитов (m/z 300) может содержать меркапто-группу вместо тиосульфата (рис. 6б).

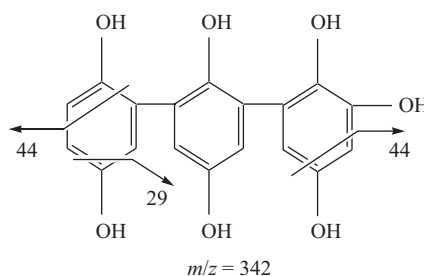
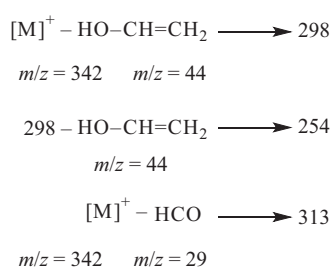
В целом, не исключено наличие близких по строению структур в образцах мочи добровольцев после приема препарата с или без какой-либо из функциональных групп $-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{S}-\text{SO}_2-\text{ONa}$ или $-\text{CH}_3$ (рис. 6).

При изучении выведения препарата из организма было установлено, что гипоксен представляет собой смесь гомологов, имеющих в своей структуре различное количество звеньев гидрохинона, состав препарата неоднороден и может отличаться от серии к серии. Так, метаболит с m/z 342 присутствовал в образцах мочи всех добровольцев, принимавших препарат серии 170522 (серийный номер Y9aYRMYBoBeбс),

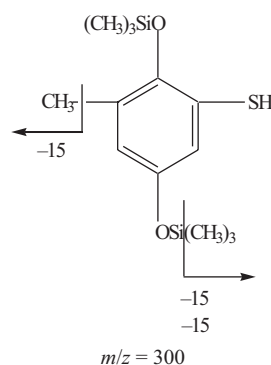
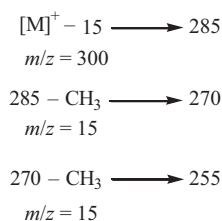
но отсутствовал после приема серии 220622 (серийный номер ApfKe3z2W0mo3). Наличие метаболитов с m/z 300 и m/z 346 подтверждено в образцах мочи после приема обеих вышеуказанных серий гипоксена.

На рис. 7 и 8 представлены кривые выведения метаболитов с m/z 300 и 346 гипоксена.

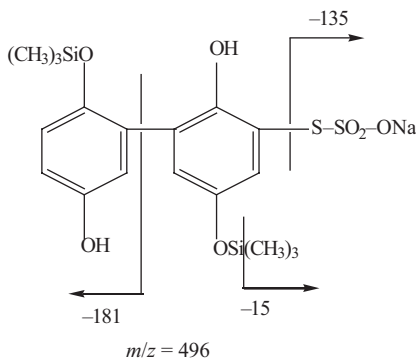
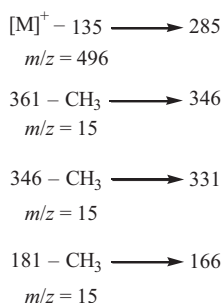
Из приведенных данных видно, что для метаболита с m/z 300 максимальная концентрация в моче добровольцев достигается спустя 8–14 ч после приема препарата (8 капсул однократно). Причем даже спустя 90 ч и более данный метаболит достоверно определяется, однако в образце мочи, отобранном спустя 2 недели после однократного введения дозы гипоксена, он уже отсутствует (данные не приведены).



(a)



(б)



(в)

Рис. 6. Предполагаемые схемы фрагментации ионов с m/z 342 (а), 300 (б) и 346 (в) и предполагаемые структурные формулы метаболитов гипоксена (в т.ч. TMS-производных)

Fig. 6. Proposed fragmentation patterns of ions with m/z of 342 (a), 300 (b), and 346 (c) and proposed structural formulas of hypoxene metabolites (including TMS derivatives)

Для метаболита с m/z 346 максимальная концентрация в моче определяется спустя уже 1.5–6.0 ч после приема, и он достоверно определяется в моче спустя более чем 90 ч после введения препарата, однако спустя 2 недели и более он также не идентифицируется (данные не приведены). Возможно, гипоксен обладает накопительным эффектом, и при введении нескольких доз препарата или курса приема время его выведения может существенно увеличиться, но это

является темой дополнительного исследования. При приеме однократной дозы добровольцы не почувствовали какого-либо прилива сил, бодрости или эффекта, у одного отмечалось небольшое головокружение, которое прошло спустя несколько часов.

Главными претендентами на включение в запрещенный список ВАДА в первую очередь становятся вещества из мониторинговой программы. Гипоксен, включенный в данную программу с 2023 г., может

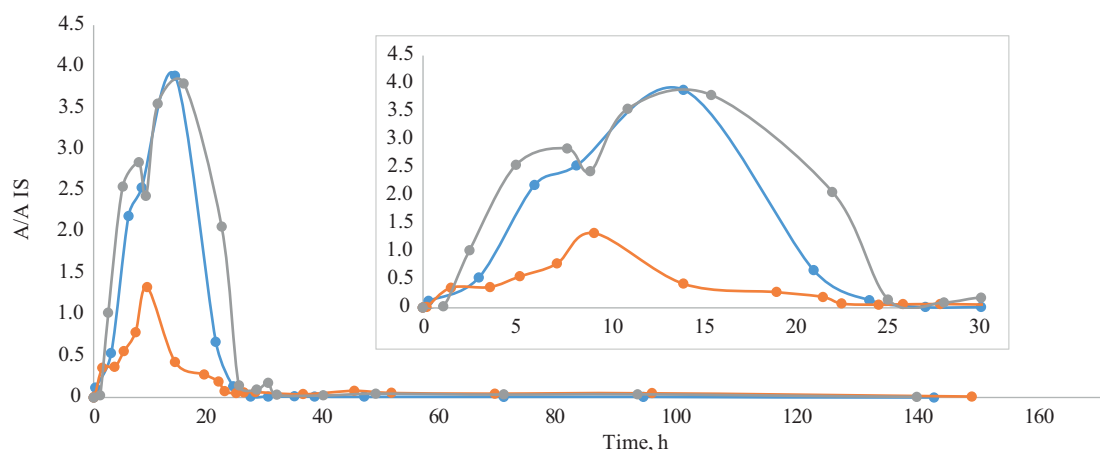


Рис. 7. Кривые выведения с мочой метаболита гипоксена с m/z 300 на примере трех добровольцев. Отдельно на графике показаны первые 30 ч после однократного приема гипоксена (2 г, 8 капсул). A/A IS — отношение площади пика вещества к площади пика внутреннего стандарта

Fig. 7. Urinary excretion curves of hypoxene metabolite with an m/z of 300 for three volunteers. The first 30 h after a single administration of hypoxene (2 g, 8 capsules) are plotted separately. A/A IS is the ratio of the substance peak area to the internal standard peak area

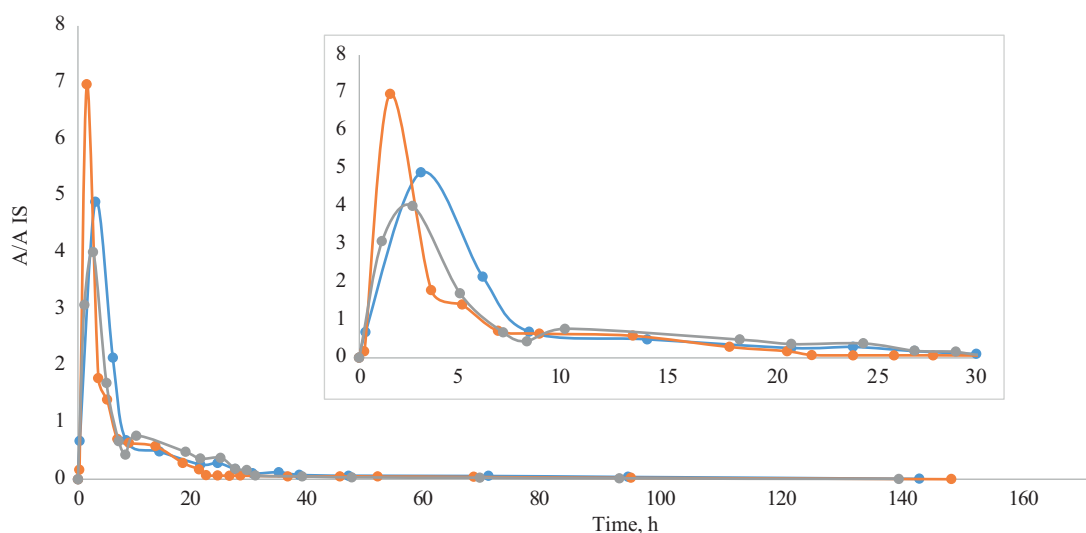


Рис. 8. Кривые выведения с мочой метаболита гипоксена с m/z 346 на примере трех добровольцев. Отдельно на графике показаны первые 30 ч после однократного приема гипоксена (2 г, 8 капсул). A/A IS — отношение площади пика вещества к площади пика внутреннего стандарта

Fig. 8. Urinary excretion curves of hypoxene metabolite with m/z of 346 in three volunteers. The first 30 h after a single administration of hypoxene (2 g, 8 capsules) are plotted separately. A/A IS is the ratio of the peak area of the substance to the peak area of the internal standard

быть запрещен уже в 2025 г. по аналогии с мельдоном, входящим до этого в тренировочные схемы российских спортсменов и атлетов стран СНГ. Данный серосодержащий олигохинон может быть отнесен к п. 4 «модуляторы метаболизма» статьи S4 «Гормоны и модуляторы метаболизма»³, куда входят активаторы АМФ⁵-активируемой протеинкиназы, милдронат и триметазидин, являющиеся антигипоксантами прямого энергизирующего действия. Постнагрузочная реоксигенация, обусловленная нарастанием окислительного стресса, является основной составляющей постгипоксического повреждения клеток [11, 12]. Ввиду этого, различные антиоксиданты, в том числе гипоксен, активно применяются для антигипоксической терапии за счет активизации окислительного фосфорилирования и уменьшения образования активных форм кислорода. Как уже говорилось ранее, гипоксен используется в спортивной медицине для восстановления организма после длительных физических нагрузок и увеличения работоспособности.

Мурзаева с соавторами [13] проводили эксперименты по влиянию гипоксена на биоэнергетические процессы в митохондриях печени и сердца крыс. Они пришли к выводу, что препарат в концентрации 0.05–10 мкг/мл увеличивает сопряжение работы дыхательной цепи, стимулирует дыхание и частично снижает накопление H_2O_2 . Игнатьев с коллегами [14] изучали влияние данного полихинона на показатели газообмена, толерантность к нагрузке, выраженность одышки при хронической обструктивной болезни легких среднетяжелого и тяжелого течения. Были получены клинически достоверные изменения при оценке выраженности одышки. Количество пациентов с клинически значимым улучшением достигло 46% после 6-ти месячного курса приема гипоксена. Авторы подчеркивают, что применение сальбутамола в режиме «по требованию» уменьшилось на 0.5 дозы на пациента в процессе приема гипоксена по сравнению с данными на момент начала терапии. Также было отмечено улучшение толерантности больных к физической нагрузке: увеличивалась сатурация и укорачивался период восстановления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе впервые проведенных пилотных исследований по идентификации возможных метаболитов гипоксена методом ГХ–МС/МС нами были идентифицированы 5 веществ, 3 из которых являются специфичными для приема препарата и могут указывать на его наличие в биологических жидкостях добровольцев (m/z 300, 342 и 346). Установлено, что гипоксен представляет

собой смесь гомологов, имеющих в своей структуре различное количество звеньев гидрохинона, состав препарата неоднороден и может отличаться от серии к серии. В статье представлены структурные формулы и схемы фрагментации метаболитов, два из которых — с m/z 300 и m/z 346 — однозначно идентифицируются от серии к серии. Приведены их кривые выведения с мочой. Установлено, что максимальная концентрация данных метаболитов в моче достигается спустя 8–14 ч и 1.5–6 ч соответственно. Отмечено, что они надежно определяются методом ГХ–МС/МС в течение более чем 90 ч с момента однократного приема в дозировке 2 г (8 капсул). Производные гидрохинона присутствуют в моче практически каждого человека, поэтому для целей допинг-контроля необходимо отличить мониторинговое вещество от веществ с подобной структурой, возможно попавших в организм с пищей. В данный момент продолжаются исследования по подбору SRM-переходов в режиме мониторинга заданных реакций (selective reaction monitoring, SRM) для возможного увеличения времени детектирования препарата в моче.

Поиск маркеров присутствия новых веществ из мониторинговой программы ВАДА имеет несомненную практическую значимость для целей современного антидопингового контроля, т.к. гипоксен — потенциальный претендент на внесение в Запрещенный список в 2025 г., а методики его определения и критерии идентификации до сих пор не разработаны.

Вклад авторов

П.В. Постников — написание текста статьи, формулирование целей и задач, разработка плана проведения экспериментов, проведение экспериментальных исследований, обсуждение экспериментов и результатов, редактирование рукописи, правка финальной версии статьи, подготовка материалов к публикации.

А.В. Полосин — проведение экспериментальных исследований, обсуждение экспериментов и результатов.

Н.Б. Савельева — обсуждение экспериментов и результатов, подготовка материалов к публикации.

С.А. Курбаткин — подготовка материалов к публикации.

Ю.А. Ефимова — редактирование рукописи, подготовка материалов к публикации.

Е.С. Мочалова — подготовка материалов к публикации.

Authors' contributions

P.V. Postnikov — writing the text of the article, formulation of aims and objectives, development of a plan for conducting experiments, conducting experimental research, discussion of experiments and results, editing the manuscript, editing the final version of the article, and preparing materials for publication.

⁵ АМФ — аденозинмонофосфат.

A.V. Polosin — conducting experimental research, discussion of experiments and results.

N.B. Savelieva — discussion of experiments and results, preparing materials for publication.

S.A. Kurbatkin — preparing materials for publication.

Yu.A. Efimova — editing the manuscript and preparing materials for publication.

E.S. Mochalova — preparing materials for publication.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левченкова О.С., Новиков В.Е., Пожилова Е.В. Фармакодинамика и клиническое применение антигипоксантов. *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии*. 2012;10(3):3–12. <https://doi.org/10.17816/RCF1033-12>
2. Шаталин Ю.В., Наумов А.А., Поцелуева М.М. Сравнительная характеристика антиоксидантных свойств гипоксена и дурухинона методом хемилюминисценции. *Биофизика*. 2008;53(1):100–106.
3. Мурзаева С.В., Белова С.П., Миронова Г.Д. Определение антиоксидантных свойств активаторов митохондриального АТФ-зависимого калиевого канала с помощью флуоресцентного индикатора Amplex Red. *Прикладная биохимия и микробиология*. 2013;49(4):345–352. <https://doi.org/10.7868/s0555109913040107>
4. Семиголовский Н.Ю. Применение антигипоксантов в остром периоде инфаркта миокарда. *Анестезиология и реаниматология*. 1998;(2):56–59.
5. Иванова Л.А., Павлова М.В., Арчакова Л.И. Антиоксиданты в комбинированной терапии больных хроническим деструктивным туберкулезом легких. *Терапевтический архив*. 1994;66(11):54–56.
6. Ганапольский В.П., Шабанов П.Д. Метеоадаптогенные свойства антигипоксантов. *Экспериментальная и клиническая фармакология*. 2009;72(6):36–41.
7. Долгарева С.А., Сорокин А.В., Конопля Н.А., Бушмина О.Н., Быстрова Н.А., Овод А.И. Использование иммуномодуляторов, антиоксидантов и гепатопротекторов для коррекции нарушений в печени, эритроцитах и иммунной системе при хронической интоксикации этанолом. *Биомедицинская химия*. 2018;64(4):360–367. <http://dx.doi.org/10.18097/PBMC20186404360>
8. Новиков В.Е., Крюкова Н.О., Новиков А.С. Гастропротекторные свойства мексидола и гипоксена. *Экспериментальная и клиническая фармакология*. 2010;73(5):15–18.
9. Чурганов О.А., Гаврилова Е.А. Влияние препарата гипоксен на некоторые показатели психологического, иммунного, биохимического и функционального статуса спортсменов. *Вестник спортивной науки*. 2009;(1):36–38.
10. Загорский А.Л., Калнинш К.К., Торопов Д.К. *Смесь поли(1,4-дигидрокси)-фениленов (полигидрохинонов)*: пат. 2294918 РФ. Заявка № 2005139599/04; заявл. 20.12.2005; опубл. 10.03.2007. https://yandex.ru/patents/doc/RU2294918C1_20070310. Дата обращения 29.01.2024 г.
11. Zagorsky A.L., Kalnins K.K., Toropov D.K. *Mixtures of poly(1,4-dihydroxy)-phenylenes (polyhydroquinones)*: Pat. WO2007073236. Publ. 28.06.2007. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2007073236>. Дата обращения 02.02.2024 г.
12. Савельева Н.Б., Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Радус Ф.В., Полянский Д.С., Курбаткин С.А., Ефимова Ю.А., Постников П.В. Валидация методики количественного определения наркотических и психотропных веществ в моче методом СВЭЖХ-МС/МС. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(3):253–267. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-253-267>

REFERENCES

1. Levchenkova O.S., Novikov V.E., Pozhilova E.V. Pharmacodynamics of antihypoxants and their clinical use. *Obzory po klinicheskoi farmakologii i lekarstvennoi terapii = Reviews on Clinical Pharmacology and Drug Therapy*. 2012;10(3):3–12 (in Russ.). <https://doi.org/10.17816/RCF1033-12>
2. Shatalin Yu.V., Naumov A.A., Potselueva M.M. A comparison of antioxidant properties of hypoxen and duroquinone by the method of chemiluminescence. *Biofizika*. 2008;53(1):100–106 (in Russ.).
3. Murzaeva S.V., Belova S.P., Mironova G.D. Determination of the antioxidant properties of activators of mitochondrial ATP-dependent potassium channels with the Amplex Red fluorescent indicator. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2013;49(4):333–340. <https://doi.org/10.1134/S0003683813040108> [Original Russian Text: Murzaeva S.V., Belova S.P., Mironova G.D. Determination of the antioxidant properties of activators of mitochondrial ATP-dependent potassium channels with the Amplex Red fluorescent indicator. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya*. 2013;49(4):345–352 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/s0555109913040107>]
4. Semigolovskii N.Yu. Use of antihypoxants in the acute period of myocardial infarction. *Anesteziol. Reanimatol.* 1998;(2):56–59 (in Russ.).
5. Ivanova L.A., Pavlova M.V., Archakova L.I. Antioxidants in the combined therapy of patients with chronic destructive pulmonary tuberculosis. *Therapeutic Archive*. 1994;66(11):54–56 (in Russ.).
6. Ganapolskii V.P., Shabanov P.D. Meteoadaptogenic properties of antihypoxic drugs. *Ekspperimental'naya i Klinicheskaya Farmakologiya*. 2009;72(6):36–41 (in Russ.).
7. Dolgareva S.A., Sorokin A.V., Konoplya N.A., Bushmina O.N., Bystrova N.A., Ovod A.I. The use of immunomodulators, antioxidants and hepatoprotectors for the correction of the liver, erythrocytes and the immune system disorders in chronic ethanol intoxication. *Biomed. Khim.* 2018;64(4):360–367 (in Russ.). <https://doi.org/10.18097/pbmc20186404360>
8. Novikov V.E., Kriukova N.O., Novikov A.S. Gastroprotective properties of mexidol and hypoxen. *Ekspperimental'naya i Klinicheskaya Farmakologiya*. 2010;73(5):15–18 (in Russ.).
9. Churganov O.A., Gavrilova E.A. Influence of gipoksen supplement on some values of psychological, immune, biochemical and functional status of athletes. *Vestnik sportivnoi nauki = Sports Science Bulletin*. 2009;(1):36–38 (in Russ.).
10. Zagorsky A.L., Kalnins K.K., Toropov D.K. *Mixture of poly(1,4-dihydroxy)-phenylenes (polyhydroquinones)*: RF Pat. 2294918. Publ. 10.03.2007 URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2294918C1_20070310. Accessed January 29, 2024.
11. Zagorsky A.L., Kalnins K.K., Toropov D.K. *Mixtures of poly(1,4-dihydroxy)-phenylenes (polyhydroquinones)*: Pat. WO2007073236. Publ. 28.06.2007. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2007073236>. Accessed February 02, 2024.

13. Шойбонов Б.Б., Онтобоев А.Н., Зинченко А.А., Алёшкин В.А. *Гипоксен – ингибитор c1q субкомпонента и c1 компонента системы комплемента человека*: пат. 2205002 РФ. Заявка № 2002118468/14; заявл. 11.07.2002; опубл. 27.05.2003. <https://patents.google.com/patent/RU2205002C1/ru>. Дата обращения 05.02.2024 г.
14. James A.M., Cochemé H.M., Smith R.A.J., Murphy M.P. Interactions of mitochondria-targeted and untargeted ubiquinones with the mitochondrial respiratory chain and reactive oxygen species. Implications for the use of exogenous ubiquinones as therapies and experimental tools. *J. Biol. Chem.* 2005;280(22):21295–21312. <https://doi.org/10.1074/jbc.M501527200>
15. Гришина Е.В., Хаустова Я.В., Погорелова В.Г., Погорелов А.Г., Кузьмич М.К., Маевский Э.И. Ускорение утилизации лактата под влиянием гипоксена после напряженной мышечной работы. *Журнал экспериментальной биологии и медицины*. 2008;145(2):158–161.
16. Мурзаева С.В., Абрамова М.Б., Попова И.И., Грищенко Е.Н., Миронова Г.Д., Лежнев Э.И. Влияние гипоксена на биоэнергетические процессы в митохондриях и активность АТФ-чувствительного калиевого канала. *Биофизика*. 2010;55(5):814–821.
17. Игнатъев В.А., Петрова И.В., Цветкова Л.Н. Опыт применения гипоксена (Олифена) в лечении пациентов с хронической обструктивной болезнью легких среднетяжелого и тяжелого течения. *Terra Medica*. 2010;3(62):19–24.
12. Savelieva N.B., Ishutenko G.V., Polosin A.V., Radus F.V., Polyansky D.S., Kurbatkin S.A., Efimova Yu.A., Postnikov P.V. Validation of a method for the quantitative determination of narcotic and psychotropic substances in urine by UHPLC–MS/MS. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):253–267. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-253-267>
13. Shoibonov B.B., Ontoboev A.N., Zinchenko A.A., Aleshkin V.A. *Hypoxen is an Inhibitor of the c1q Subcomponent and c1 Component of the Human Complement System*: RF Pat. 2205002. Publ. 27.05.2003. <https://patents.google.com/patent/RU2205002C1/ru>. Accessed February 05, 2024.
14. James A.M., Cochemé H.M., Smith R.A.J., Murphy M.P. Interactions of mitochondria-targeted and untargeted ubiquinones with the mitochondrial respiratory chain and reactive oxygen species. Implications for the use of exogenous ubiquinones as therapies and experimental tools. *J. Biol. Chem.* 2005;280(22):21295–21312. <https://doi.org/10.1074/jbc.M501527200>
15. Grishina E.V., Khaustova Ya.V., Pogorelova V.G., et al. Accelerated utilization of lactate under the effect of hypoxen after intensive exercise. *Bull. Exp. Biol. Med.* 2008;145(2):198–201. <https://doi.org/10.1007/s10517-008-0049-y> [Original Russian Text: Grishina E.V., Khaustova Ya.V., Pogorelova V.G., Pogorelov A.G., Kuz'mich M.K., Maevskii E.I. Accelerated utilization of lactate under the effect of hypoxen after intensive exercise. *Zhurnal eksperimental'noi biologii i meditsiny*. 2008;145(2):158–161 (in Russ.).]
16. Murzaeva S.V., Abramova M.B., Popova I.I., et al. Effect of hypoxenium on bioenergetic processes in mitochondria and the activity of ATP-sensitive potassium channel. *BIOPHYSICS*. 2010;55(5):727–732. <https://doi.org/10.1134/S0006350910050076> [Original Russian Text: Murzaeva S.V., Abramova M.B., Popova I.I., Gritsenko E.N., Mironova G.D., Lezhnev E.I. Effect of hypoxenium on bioenergetic processes in mitochondria and the activity of ATP-sensitive potassium channel. *Biofizika*. 2010;55(5):814–821 (in Russ.).]
17. Ignat'ev V.A., Petrova I.V., Tsvetkova L.N. Experience with the use of hypoxen (*Olyphenum*) in the treatment of patients with moderate and severe chronic obstructive pulmonary disease. *Terra Medica*. 2010;3(62):19–24 (in Russ.).

Об авторах

Постников Павел Викторович, к.х.н., начальник отдела допингового контроля, Национальная антидопинговая лаборатория (Институт), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Россия, 105005, Москва, Елизаветинский пер., д. 10, стр. 1). E-mail: postnikov@dopingtest.ru, drpavelpostnikov@gmail.com. Scopus Author ID 57021610900, SPIN-код РИНЦ 7251-9937, <https://orcid.org/0000-0003-3424-0582>

Полосин Андрей Вячеславович, главный специалист отдела допингового контроля, Национальная антидопинговая лаборатория (Институт), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (105005, Россия, Москва, Елизаветинский пер., д. 10, стр. 1). E-mail: polosin@dopingtest.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0009-7362>

Савельева Надежда Борисовна, главный специалист отдела допингового контроля, Национальная антидопинговая лаборатория (Институт), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (105005, Россия, Москва, Елизаветинский пер., д. 10, стр. 1). E-mail: savelieva@dopingtest.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3988-6043>

Курбаткин Сергей Александрович, ассистент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: kurbatkins@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2984-2178>

Ефимова Юлия Александровна, к.х.н., доцент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: efimova_yulia@bk.ru. Scopus Author ID 25228417800, <https://orcid.org/0000-0002-3582-0012>

Мочалова Елена Сергеевна, исполняющий обязанности директора Национальной антидопинговой лаборатории (Института), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (105005, Россия, Москва, Елизаветинский переулок, д. 10, стр. 1). E-mail: mochalova@dopingtest.ru

About the authors

Pavel V. Postnikov, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Doping Control Department, National Anti-Doping Laboratory (Institute), Lomonosov Moscow State University (10-1, Elizavetinskii per., Moscow, 105005, Russia). E-mail: drpavelpostnikov@gmail.com. Scopus Author ID 57021610900, RSCI SPIN-code 7251-9937, <https://orcid.org/0000-0003-3424-0582>

Andrey V. Polosin, Chief Specialist of the Doping Control Department, National Anti-Doping Laboratory (Institute), Lomonosov Moscow State University (10-1, Elizavetinskii per., Moscow, 105005, Russia). E-mail: polosin@dopingtest.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0009-7362>

Nadezhda B. Savelieva, Chief Specialist of the Doping Control Department, National Anti-Doping Laboratory (Institute), Lomonosov Moscow State University (10-1, Elizavetinskii per., Moscow, 105005, Russia). E-mail: savelieva@dopingtest.ru. <https://orcid.org/0000-0002-3988-6043>

Sergey A. Kurbatkin, Assistant, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: kurbatkins@mail.ru. <https://orcid.org/0000-0002-2984-2178>

Yuliya A. Efimova, Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, I.P. Alimarin Department of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: efimova_yulia@bk.ru. Scopus Author ID 25228417800, <https://orcid.org/0000-0002-3582-0012>

Elena S. Mochalova, Acting Director, National Anti-Doping Laboratory (Institute), Lomonosov Moscow State University (10-1, Elizavetinskii per., Moscow, 105005, Russia). E-mail: mochalova@dopingtest.ru

УДК 577.213.32+577.213.39+577.213.44

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-408-417>

EDN KLGQRR



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Исследование субстратных свойств флуоресцентно-меченых пиримидинтрифосфатов в рекомбиназной полимеразной амплификации

А.С. Епифанов✉, В.Е. Шершов, С.А. Суржиков, А.В. Чудинов, С.А. Лапа

Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: alex.E.797@yandex.ru

Аннотация

Цели. Изучить субстратные свойства трифосфатов дезоксинуклеозидов различной природы (dU и dC), флуоресцентно-меченых красителями цианинового ряда Cy5, при их встраивании в цепь ДНК в процессе рекомбиназной полимеразной амплификации (RPA).

Методы. В работе использовали метод RPA в режиме реального времени. Для контроля качества получаемых продуктов амплификации использовали метод горизонтального электрофореза.

Результаты. Исследовано влияние строения флуорофора и длин линкеров между красителем и азотистым основанием нуклеотида, а также вторым гетероциклом флуорофора и четвертичной аммониевой группой, на субстратные свойства для дезоксинуклеозидтрифосфатов Cy5-dUTP и Cy5-dCTP. Определены значения параметров субстратной эффективности: эффективности амплификации (кинетического показателя), а также нормированного выхода продукта и коэффициента встраивания.

Выводы. Модифицированные дезоксинуклеозидтрифосфаты (dNTP) с длинными линкерами между флуорофором и азотистым основанием нуклеотида, а также между четвертичной аммониевой группой и вторым гетероциклом флуорофора, показывали большую субстратную эффективность, в отличие от флуоресцентно-меченых dNTP с короткими линкерами. Модифицированные dU в каждой паре демонстрировали большую субстратную эффективность по сравнению с модифицированными dC.

Ключевые слова

рекомбиназная полимеразная амплификация, флуоресцентно-меченые
дезоксинуклеозидтрифосфаты

Поступила: 16.05.2024

Доработана: 05.08.2024

Принята в печать: 10.09.2024

Для цитирования

Епифанов А.С., Шершов В.Е., Суржиков С.А., Чудинов А.В., Лапа С.А. Исследование субстратных свойств флуоресцентно-меченых пиримидинтрифосфатов в рекомбиназной полимеразной амплификации. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(5):408–417. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-408-417>

RESEARCH ARTICLE

Investigation of the substrate properties of fluorescently labeled pyrimidine triphosphates in recombinase polymerase amplification

Aleksei S. Epifanov✉, Valeriy E. Shershov, Sergey A. Surzhikov, Alexander V. Chudinov, Sergey A. Lapa
Engelhardt Institute of Molecular Biology, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: alex.E.797@yandex.ru

Abstract

Objectives. To study the substrate properties of Cy5-labeled deoxynucleoside triphosphates of various natures (dU and dC) in the process of incorporation in the DNA chain during recombinase polymerase amplification (RPA).

Methods. The work used the real-time RPA method. The method of horizontal electrophoresis was used to control the quality of the amplification products obtained.

Results. The influence of the fluorophore structure and linker lengths on the substrate properties for deoxynucleoside triphosphates Cy5-dUTP and Cy5-dCTP was studied. The following values of the substrate efficiency parameters were determined: amplification efficiency (kinetic indicator), normalized product yield, and embedding coefficient.

Conclusions. Modified deoxynucleoside triphosphates (dNTP) with long linkers between the fluorophore and the nitrogenous base, as well as between the quaternary ammonium group and the second heterocycle of the fluorophore, showed greater substrate efficiency than fluorescently labeled dNTP with short linkers. The modified dU in each pair demonstrated greater substrate efficiency compared to the modified dC.

Keywords

recombinase polymerase amplification, fluorescently labeled deoxynucleoside triphosphates

Submitted: 16.05.2024

Revised: 05.08.2024

Accepted: 10.09.2024

For citation

Epifanov A.S., Shershov V.E., Surzhikov S.A., Chudinov A.V., Lapa S.A. Investigation of the substrate properties of fluorescently labeled pyrimidine triphosphates in recombinase polymerase amplification. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):408–417. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-408-417>

ВВЕДЕНИЕ

Флуоресцентное мечение нуклеиновых кислот в настоящее время широко используется в молекулярной биологии и медицинской диагностике. Модифицированные путем введения флуорофора дезоксинуклеозидтрифосфаты (dNTP) [1–4], чаще пиримидиновой природы, применяются для введения в ДНК непосредственно в процессе амплификации, что значительно упрощает процедуру анализа продуктов амплификации с использованием иммобилизованной фазы (на биологических микрочипах, различных стрип-системах и т.п.) [5]. Используемые для получения флуоресцентно-меченых ДНК флуорофоры должны обладать требуемыми свойствами: химической стабильностью, низкой фоновой флуоресценцией, устойчивостью к многократному облучению (флуоресценции). К таким меткам относятся

производные дезоксирибонуклеозидтрифосфатов, модифицированные красителями цианинового ряда Cy5 (Cy5-dNTP) [6], где флуорофор прикреплен через линкер к азотистому основанию нуклеотида [7–9]. Широкое применение флуоресцентно-меченых трифосфатов нуклеозидов в составе молекулярно-биологических систем диагностики делает крайне важным изучение их совместимости с ферментативными системами [2, 3, 10].

Цель данной работы — изучить субстратные свойства флуоресцентно-меченых dNTP пиримидиновой природы (dU и dC) в ферментативной системе рекомбиназной полимеразной амплификации (recombinase polymerase amplification, RPA) [11–13]. В качестве бактериальной генетической мишени для изучения субстратной эффективности Cy5-dUTP и Cy5-dCTP выбран фрагмент гена *ebpS* возбудителя пневмонии человека *Staphylococcus aureus*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ДНК. В работе использовали деконтаминированную ДНК *Staphylococcus aureus*, полученную из коллекции Государственного научного центра прикладной микробиологии и биотехнологии (Московская область, пос. Оболensk).

ПЦР. Для наработки целевого фрагмента гена *ebpS* использовали метод полимеразной цепной реакции (ПЦР). Реакционная смесь (30 мкл) содержала смесь природных dNTPs в концентрации 0.2 mM; видоспецифичные праймеры: прямой (5'-TTAGAAGCGTCTTTAGATGTGTC-3') и обратный (5'-GGAACAGCGGGTGTTCAGGTGC-3'); 5U Taq-ДНК-полимеразу (*Thermo Scientific*, США) и соответствующий ей реакционный буфер в количестве, рекомендованном производителем. Амплификацию проводили на приборе Gentier 96E (*Tianlong*, Китай) по следующей программе: предварительный нагрев при 95°C в течение 3 мин, затем 32 цикла: 95°C в течение 20 с, 60°C в течение 30 с, 72°C в течение 30 с. После этого проводили завершающую инкубацию при 72°C в течение 3 мин. Полученный ПЦР-продукт длиной 497 пар нуклеотидов (п.н.) очищали и выделяли согласно методу, указанному в [14], после чего использовали в RPA для изучения кинетических характеристик и субстратных свойств.

RPA в режиме реального времени. Реакционная смесь (50 мкл) содержала компоненты набора TwistAmp Basic (*TwistDX*, Великобритания) в рекомендованных производителем концентрациях; реагенты набора с добавлением пары праймеров: прямого (5'-CTCCAAATATCGCTAATGCACCGATAATTAGTACAGCTGC-3') и обратного (5'-ACTCGACTGAGGATAAAGCGTCTCAAGATAAGTCTAAAGA-3'), интеркалирующего красителя EvaGreen (*Biotium*, США) и очищенного ПЦР-продукта в количестве 1 мкл входили в общую смесь, которую после аккуратного перемешивания разливали по реакционным пробиркам объемом 200 мкл с лиофилизатом из набора. Флуоресцентно-меченые трифосфаты вводили в реакционный объем в концентрации 8 мкМ. Реакцию проводили на ДНК-амплификаторе Gentier 96E (*Tianlong*, Китай) в режиме реального времени по программе: 50 мин при 40°C и съемке сигнала флуоресценции 1 раз в минуту. Накопление продукта реакции визуализировали с помощью интеркалирующего красителя. Полученный RPA-продукт длиной 282 п.н. очищали и выделяли согласно методу, указанному в [14].

Горизонтальный электрофорез для контроля продуктов RPA. Продукты RPA разделяли в 4%-ном агарозном геле Agarose LE (*Helicon*, Россия) в течение 5 мин при 5 В/см, далее 50 мин при 10 В/см, для окрашивания использовали SYBR Green I (*Molecular Probes*, США). Для детекции ДНК по окрашиванию SYBR Green I проводили визуализацию на системе гель-документирования ChemiScope 6200 Touch (*Clinx Science Instruments*, Китай) с помощью встроенных LED-светодиодов и светофильтров «Green light excitation/emission», спектр возбуждения которых соответствует красителю Cy3 ($\lambda_{\text{макс.возб.}} = 550$ нм, $\lambda_{\text{макс.исп.}} = 570$ нм). Для избирательной детекции метки, встроившейся в ДНК, использовали светофильтры «Red light excitation/emission», спектр возбуждения которых аналогичен красителю Cy5 ($\lambda_{\text{макс.возб.}} = 650$ нм, $\lambda_{\text{макс.исп.}} = 670$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения сравнительного анализа субстратной эффективности флуоресцентно-меченых нуклеотидов использовали dNTP (рис. 1), содержащие в своей структуре цвиттер-ионные индодикарбоцианиновые красители, различающиеся пространственной структурой флуорофора [7], длиной линкера между красителем и азотистым основанием нуклеотида, вторым гетероциклом флуорофора и четвертичной аммониевой группой.

Для флуоресцентно-меченых производных в каждой паре (dU и dC) были введены обозначения в зависимости от длины двух линкеров. Для линкера, соединяющего ароматическую группу красителя с азотистым основанием нуклеотида, приняли следующую нумерацию: (1) для короткого и (2) для длинного. Линкер, соединяющий второй гетероцикл

флуорофора с четвертичной аммониевой группой, обозначили как (a) для короткого и (b) для длинного.

Анализ кинетики амплификации в присутствии Cy5-dNTP проводили методом RPA в режиме реального времени.

За контроль сравнения был взят образец, обозначенный как dU-K. Его выбор был продиктован широким применением в технологии гелевых биологических микрочипов благодаря хорошей субстратной эффективности [5]. Он, как и исследуемые образцы, характеризуется электронейтральным строением флуорофора.

Для анализа кинетики амплификации фрагмента ДНК в качестве рабочей концентрации исследуемых меченых dNTP выбрали 8 мкМ для обеспечения частичного замещения природных трифосфатов при формировании растущей цепи ДНК. Амплификацию проводили в присутствии всех четырех природных

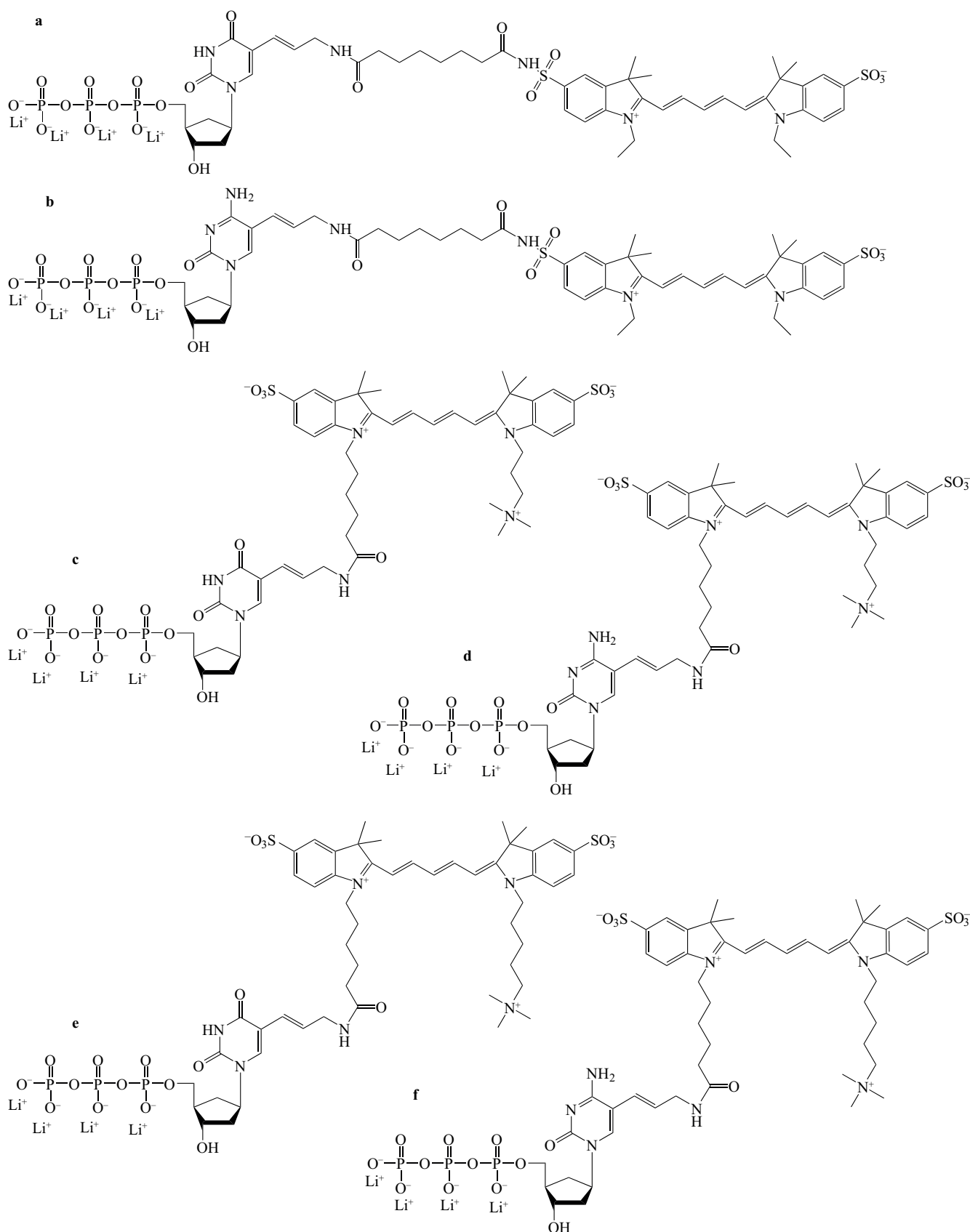


Рис. 1. Структура флуоресцентно-меченых дезоксиуридин- и дезоксицитидинтрифосфатов:
(а) dU-K; (б) dC-K; (с) U1a; (д) C1a; (е) U1b; (ф) C1b

Fig. 1. Structure of fluorescently labeled deoxyuridine and deoxycytidine triphosphates:
(a) dU-K; (b) dC-K; (c) U1a; (d) C1a; (e) U1b; (f) C1b

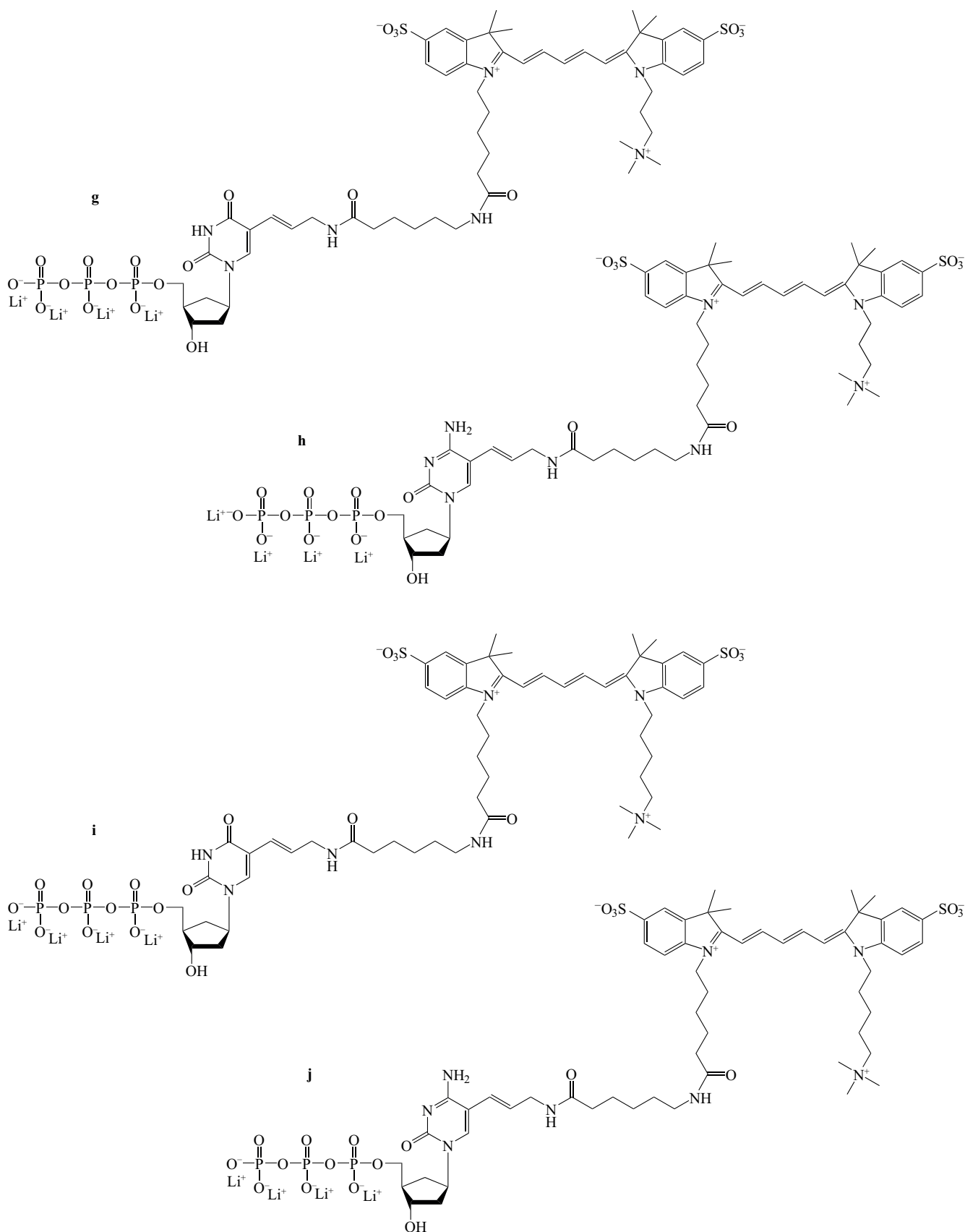


Рис. 1. Строение флуоресцентно-меченых дезоксиуридин- и дезоксицитидинтрифосфатов:
(**g**) U2a; (**h**) C2a; (**i**) U2b; (**j**) C2b

Fig. 1. Structure of fluorescently labeled deoxyuridine and deoxycytidine triphosphates:
(**g**) U2a; (**h**) C2a; (**i**) U2b; (**j**) C2b

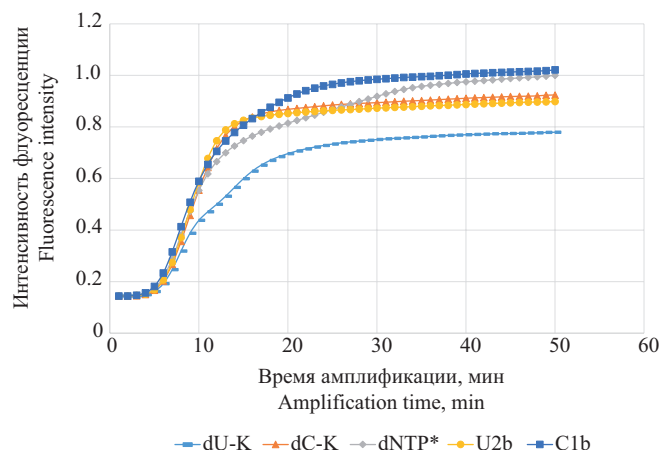


Рис. 2. Кинетика накопления сигнала флуоресценции в присутствии модифицированных dU и dC (на примере U2b и C1b).
*Немодифицированные дезоксинуклеозидтрифосфаты

Fig. 2. Kinetics of fluorescence signal accumulation in the presence of modified dU and dC (case study of U2b and C1b).
*Unmodified deoxynucleoside triphosphates

dNTP в концентрации 200 мкМ в трех повторях для каждого из исследуемых меченых dU и dC (рис. 2). В качестве контрольного образца использовали реакционную смесь, содержащую только немодифицированные (природные) dNTP в концентрации 200 мкМ.

Определение эффективности амплификации в процессе RPA (E_f) проводили с использованием угла наклона прямого участка S-образной кривой накопления сигнала в логарифмическом масштабе, по методике, используемой для ПЦР [15]. Литера t подразумевает построение графиков по времени проведения реакции ввиду отсутствия циклов, как в ПЦР (E).

Было изучено влияние линкеров различной длины на ингибирование полимераз ферментативной системы RPA, экспериментальные данные приведены в таблице. По полученным данным видно, что эффективность амплификации для каждого из Cy5-dNTP была ниже по сравнению с природными dNTP (за исключением U1b, C2a), что свидетельствует об ингибировании. Не было обнаружено существенного влияния длины линкера, соединяющего ароматическую группу красителя с азотистым основанием нуклеотида, на эффективность амплификации. Увеличение длины линкера, соединяющего второй гетероцикл флуорофора с четвертичным амином, привело к более выраженному влиянию ингибирующего эффекта, модифицированного dC по сравнению с парным dU.

Для оценки выхода продукта амплификации ввели нормированный условный выход продукта (η) по яркости пикселей (интенсивность сигнала пикселей анализируемого участка изображения) соответствующей полосы на электрофореграмме.

Нормировку производили для наглядности влияния Cy5-(dU, dC) на процесс амплификации по сравнению с контрольным образцом (природными dNTP). Нормированный условный выход продукта определяли по яркости пикселей полос продукта амплификации на агарозном геле при пересчете на полосу контроля. Исследуемый флуоресцентно-меченый субстрат не оказывал существенного влияния на выход продукта (за исключением U1b).

Измерение яркости пикселей в условных единицах (у.е.) проводили с помощью программного обеспечения ImageJ (NIH, США) (табл.) и использовали для определения нормированного условного выхода продукта и коэффициента встраивания метки.

Для оценки встраивания флуоресцентно-меченых dNTP в растущую цепь ДНК ввели коэффициент встраивания (K_{in}), который представляет собой отношение суммарной яркости пикселей зоны фореграммы, соответствующей полосе меченого продукта амплификации, снятой на канале Cy5, к яркости той же полосы, снятой на канале Cy3 (табл.). Проводили три серии RPA для каждой пары флуоресцентно-меченых трифосфатов.

Из полученных данных видно, что все модифицированные dU встраиваются в ДНК лучше по сравнению со своими аналогами Cy5-dC. Выявлено, что увеличение линкера, соединяющего второй гетероцикл флуорофора с четвертичной аммониевой группой, значительно повышает долю встраивания флуоресцентно-меченых dNTP. Увеличение длины линкера, соединяющего ароматическую группу красителя с азотистым основанием нуклеотида, оказывало не столь значительное влияние на субстратные характеристики.

Таблица. Эффективность амплификации (E_t), нормированный выход продукта (η), коэффициент встраивания (K_{in}), полученные при помощи RPA с введением в реакционную смесь Cy5-dU и Cy5-dC

Table. Amplification efficiency (E_t), normalized product yield (η), coefficient of incorporation (K_i) obtained for RPA with Cy5-dU and Cy5-dC

№ dNTP	Эффективность амплификации $E_t \pm \sigma^{**}$ Amplification efficiency $E_t \pm \sigma^{**}$	Нормированный выход продукта $\eta \pm \sigma^{**}$ Normalized product yield $\eta \pm \sigma^{**}$	Коэффициент встраивания $K_{in} \pm \sigma^{**}$ Coefficient of incorporation $K_{in} \pm \sigma^{**}$
dNTP*	1.35 ± 0.02	1.00 ± 0.00	–
dU-K	1.27 ± 0.06	0.76 ± 0.25	1.74 ± 0.07
dC-K	1.29 ± 0.02	0.97 ± 0.17	0.50 ± 0.07
U1a	1.28 ± 0.01	0.96 ± 0.06	0.27 ± 0.05
C1a	1.28 ± 0.03	0.98 ± 0.11	0.17 ± 0.04
U1b	1.34 ± 0.06	0.77 ± 0.29	0.94 ± 0.13
C1b	1.33 ± 0.03	1.18 ± 0.58	0.35 ± 0.04
U2a	1.33 ± 0.04	0.99 ± 0.34	0.29 ± 0.10
C2a	1.35 ± 0.07	0.88 ± 0.14	0.23 ± 0.03
U2b	1.33 ± 0.03	0.84 ± 0.34	0.87 ± 0.21
C2b	1.28 ± 0.02	1.10 ± 0.51	0.68 ± 0.47

*Немодифицированные дезоксирибонуклеотидтрифосфаты. / Unmodified deoxynucleoside triphosphates.

**Среднее квадратическое отклонение. / The mean square deviation.

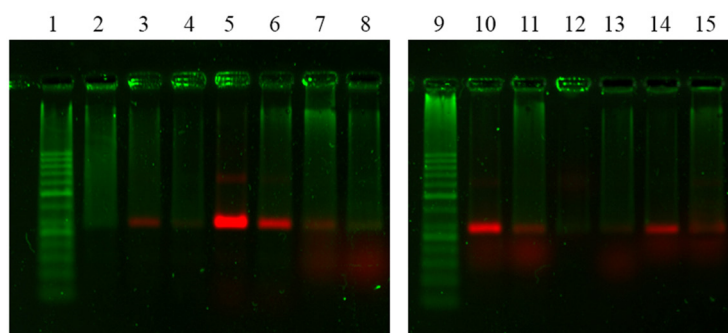


Рис. 3. Электрофореграмма, полученная в цифровом формате TIFF24 с сохранением данных попиксельной интенсивности сигнала для измерения коэффициента встраивания (K_{in}) продукта RPA: (1) маркер длин двухцепочечных ДНК GeneRuler 50 bp (*Thermo Scientific*, США); (2) dNTP (только природные, контроль реакции); (3) лабораторный контроль mod-U1, не рассматривается в данном исследовании; (4) лабораторный контроль mod-C1, не рассматривается в данном исследовании; (5) dU-K; (6) dC-K; (7) U1a; (8) C1a; (9) маркер длин двухцепочечных ДНК GeneRuler 50 bp (*Thermo Scientific*, США); (10) U2a; (11) C2a; (12) U1b; (13) C1b; (14) U2b; (15) C2b

Fig. 3. Electrophoregram obtained in digital TIFF 24 format with saving pixel-by-pixel signal intensity data for measuring the embeddability coefficient (K_{in}) of the RPA product: (1) marker of the lengths of double-stranded DNA GeneRuler 50 bp (*Thermo Scientific*, USA); (2) dNTP; (3) laboratory control mod-U1, not considered in this study; (4) laboratory control mod-C1, not considered in this study; (5) dU-K; (6) dC-K; (7) U1a; (8) C1a; (9) marker of the lengths of double-stranded DNA GeneRuler 50 bp (*Thermo Scientific*, USA); (10) U2a; (11) C2a; (12) U1b; (13) C1b; (14) U2b; (15) C2b

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование показало, что пространственная структура флуорофора и различия в длинах линкеров влияют на субстратные характеристики

модифицированных dNTP. Обнаружено, что флуоресцентно-меченые трифосфаты с длинным линкером, соединяющим азотистое основание нуклеотида с ароматической группой красителя, и длинным линкером, соединяющим второй гетероцикл флуорофора

с четвертичной аммониевой группой, значительно лучше встраиваются в растущую цепь ДНК и характеризуются высоким выходом продукта.

Благодарности

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда № 22-14-00257.

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-14-00257.

Вклад авторов

А.С. Епифанов — проведение исследований, подготовка рукописи.

В.Е. Шершов — синтез флуоресцентно-меченых dNTPs.

С.А. Суржиков — синтез праймеров.

А.В. Чудинов — научное консультирование.

С.А. Лапа — конструирование праймеров для ПЦР и RPA, планирование экспериментов, редактирование рукописи.

Authors' contributions

A.S. Epifanov — conducting research, writing the text of the manuscript.

V.E. Shershov — synthesis of fluorescently labeled dNTPs.

S.A. Surzhikov — synthesis of primers.

A.V. Chudinov — academic advising.

S.A. Lapa — construction of primers for PCR and RPA, planning experiments, and editing the manuscript.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boháčová S., Ludvíková L., Poštová Slavětínská L., Vaníková Z., Klán P., Hocek M. Protected 5-(hydroxymethyl)-uracil nucleotides bearing visible-light photocleavable groups as building blocks for polymerase synthesis of photocaged DNA. *Org. Biomol. Chem.* 2018;16(9):1527–1535. <https://doi.org/10.1039/c8ob00160j>
2. Dziuba D., Pohl R., Hocek M. Bodipy-labeled nucleoside triphosphates for polymerase synthesis of fluorescent DNA. *Bioconjug. Chem.* 2014;25(11):1984–1995. <https://doi.org/10.1021/bc5003554>
3. Wynne S.A., Pinheiro V.B., Holliger P., Leslie A.G.W. Structures of an Apo and a Binary Complex of an Evolved Archeal B Family DNA Polymerase Capable of Synthesising Highly Cy-Dye Labelled DNA. *PLoS ONE*. 2013;8(8):e70892. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0070892>
4. Ramsay N., Jemth A.S., Brown A., Crampton N., Dear P., Holliger P. CyDNA: Synthesis and Replication of Highly Cy-Dye Substituted DNA by an Evolved Polymerase. *J. Am. Chem. Soc.* 2010;132(14):5096–5104. <https://doi.org/10.1021/ja909180c>
5. Shershov V.E., Lapa S.A., Kuznetsova V.E., Spitsyn M.A., Guseinov T.O., Polyakov S.A., Stomahin A.A., Zasedatelev A.S., Chudinov A.V. Comparative Study of Novel Fluorescent Cyanine Nucleotides: Hybridization Analysis of Labeled PCR Products Using a Biochip. *J. Fluoresc.* 2017;27(6):2001–2016. <https://doi.org/10.1007/s10895-017-2139-6>
6. Bertocchi F., Delledonne A., Vargas-Nadal G., Terenziani F., Painelli A., Sissa C. Aggregates of Cyanine Dyes: When Molecular Vibrations and Electrostatic Screening Make the Difference. *J. Phys. Chem. C*. 2023;127(21):10185–10196. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01253>
7. Шершов В.Е., Лапа С.А., Левашова С.А., Шишкин И.Ю., Штылев Г.Ф., Шекалова Е.Ю., Василисков В.А., Заседателев А.С., Кузнецова В.Е., Чудинов А.В. Синтез флуоресцентно-меченых нуклеотидов для маркирования продуктов изотермической амплификации. *Биоорганическая химия*. 2023;49(6):649–656. <https://doi.org/10.31857/S0132342323050056>

REFERENCES

1. Boháčová S., Ludvíková L., Poštová Slavětínská L., Vaníková Z., Klán P., Hocek M. Protected 5-(hydroxymethyl)-uracil nucleotides bearing visible-light photocleavable groups as building blocks for polymerase synthesis of photocaged DNA. *Org. Biomol. Chem.* 2018;16(9):1527–1535. <https://doi.org/10.1039/c8ob00160j>
2. Dziuba D., Pohl R., Hocek M. Bodipy-labeled nucleoside triphosphates for polymerase synthesis of fluorescent DNA. *Bioconjug. Chem.* 2014;25(11):1984–1995. <https://doi.org/10.1021/bc5003554>
3. Wynne S.A., Pinheiro V.B., Holliger P., Leslie A.G.W. Structures of an Apo and a Binary Complex of an Evolved Archeal B Family DNA Polymerase Capable of Synthesising Highly Cy-Dye Labelled DNA. *PLoS ONE*. 2013;8(8):e70892. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0070892>
4. Ramsay N., Jemth A.S., Brown A., Crampton N., Dear P., Holliger P. CyDNA: Synthesis and Replication of Highly Cy-Dye Substituted DNA by an Evolved Polymerase. *J. Am. Chem. Soc.* 2010;132(14):5096–5104. <https://doi.org/10.1021/ja909180c>
5. Shershov V.E., Lapa S.A., Kuznetsova V.E., Spitsyn M.A., Guseinov T.O., Polyakov S.A., Stomahin A.A., Zasedatelev A.S., Chudinov A.V. Comparative Study of Novel Fluorescent Cyanine Nucleotides: Hybridization Analysis of Labeled PCR Products Using a Biochip. *J. Fluoresc.* 2017;27(6):2001–2016. <https://doi.org/10.1007/s10895-017-2139-6>
6. Bertocchi F., Delledonne A., Vargas-Nadal G., Terenziani F., Painelli A., Sissa C. Aggregates of Cyanine Dyes: When Molecular Vibrations and Electrostatic Screening Make the Difference. *J. Phys. Chem. C*. 2023;127(21):10185–10196. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01253>
7. Shershov V.E., Lapa S.A., Levashova A.I., et al. Synthesis of Fluorescent-Labeled Nucleotides for Labeling of Isothermal Amplification Products. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2023;49(5):1115–1158. <https://doi.org/10.1134/S1068162023050242>

8. Telser J., Cruickshank K.A., Morrison L.E., Netzel T.L. Synthesis and characterization of DNA oligomers and duplexes containing covalently attached molecular labels: comparison of biotin, fluorescein, and pyrene labels by thermodynamic and optical spectroscopic measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 1989;111(18):6966–6976. <https://doi.org/10.1021/ja00200a011>
9. Ren X., El-Sagheer A.H., Brown T. Efficient enzymatic synthesis and dual-colour fluorescent labelling of DNA probes using long chain azido-dUTP and BCN dyes. *Nucleic Acids Res.* 2016;44(8):e79. <https://doi.org/10.1093/nar/gkw028>
10. Лапа С.А., Волкова О.С., Спицын М.А., Шершов В.Е., Кузнецова В.Е., Гусейнов Т.О., Заседателев А.С., Чудинов А.В. Эффективность амплификации и субстратные свойства флуоресцентно-меченных трифосфатов дезоксиуридина в ПЦР с ДНК-полимеразами, не обладающими 3'-5'-экзонуклеазной. *Биоорганическая химия.* 2019;45(4):392–402. <https://doi.org/10.1134/S0132342319040043>
11. Piepenburg O., Williams C.H., Stemple D.L., Armes N.A. DNA detection using recombination proteins. *PLoS Biol.* 2006;4(7):e204. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0040204>
12. Бондарева О.С., Батурин А.А., Миронова А.В. Рекомбиназная полимеразная амплификация: характеристика метода и применение в диагностике инфекционных заболеваний. *Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии.* 2024;101(2):270–280. <https://doi.org/10.36233/0372-9311-470>
13. Lobato I.M., O'Sullivan C.K. Recombinase polymerase amplification: Basics, applications and recent advances. *Trends Analyt. Chem.* 2018;98:19–35. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.015>
14. Лапа С.А., Мифтахов Р.А., Клочихина Е.С., Аммура Ю.И., Благодатских С.А., Шершов В.Е., Заседателев А.С., Чудинов А.В. Разработка мультиплексной ОТ-ПЦР с иммобилизованными праймерами для идентификации возбудителей инфекционной пневмонии человека. *Молекулярная биология.* 2021;55(6):944–955. <https://doi.org/10.31857/S0026898421050062>
15. Ramakers C., Ruijter J.M., Deprez R.H., Moorman A.F. Assumption – free analysis of quantitative real-time polymerase chain reaction (PCR) data. *Neurosci. Lett.* 2003;339(1):62–66. [https://doi.org/10.1016/s0304-3940\(02\)01423-4](https://doi.org/10.1016/s0304-3940(02)01423-4)
- [Original Russian Text: Shershov V.E., Lapa S.A., Levashova A.I., Shishkin I.Yu., Shtylev G.F., Shekalova E.Yu., Vasiliskov V.A., Zasedatelev A.S., Kuznetsova V.E., Chudinov A.V. Synthesis of Fluorescent-Labeled Nucleotides for Labeling of Isothermal Amplification Products. *Биоорганическая химия.* 2023;49(6):649–656 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0132342323050056>
8. Telser J., Cruickshank K.A., Morrison L.E., Netzel T.L. Synthesis and characterization of DNA oligomers and duplexes containing covalently attached molecular labels: comparison of biotin, fluorescein, and pyrene labels by thermodynamic and optical spectroscopic measurements. *J. Am. Chem. Soc.* 1989;111(18):6966–6976. <https://doi.org/10.1021/ja00200a011>
9. Ren X., El-Sagheer A.H., Brown T. Efficient enzymatic synthesis and dual-colour fluorescent labelling of DNA probes using long chain azido-dUTP and BCN dyes. *Nucleic Acids Res.* 2016;44(8):e79. <https://doi.org/10.1093/nar/gkw028>
10. Lapa S.A., Volkova O.S., Spitsyn M.A., *et al.* Amplification Efficiency and Substrate Properties of Fluorescently Labeled Deoxyuridine Triphosphates in PCR in the Presence of DNA Polymerases without 3'-5' Exonuclease Activity. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2019;45(4):263–272 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1068162019040046>
- [Original Russian Text: Lapa S.A., Volkova O.S., Spitsyn M.A., Shershov V.E., Kuznetsova V.E., Guseinov T.O., Zasedatelev A.S., Chudinov A.V. Amplification Efficiency and Substrate Properties of Fluorescently Labeled Deoxyuridine Triphosphates in PCR in the Presence of DNA Polymerases without 3'-5' Exonuclease Activity. *Биоорганическая химия.* 2019;45(4):392–402 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0132342319040043>
11. Piepenburg O., Williams C.H., Stemple D.L., Armes N.A. DNA detection using recombination proteins. *PLoS Biol.* 2006;4(7):e204. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0040204>
12. Bondareva O.S., Baturin A.A., Mironova A.V. Recombinase polymerase amplification: method's characteristics and applications in diagnostics of infectious diseases. *Zhurnal mikrobiologii, epidemiologii i immunobiologii = Journal of Microbiology, Epidemiology and Immunobiology.* 2024;101(2):270–280 (in Russ.). <https://doi.org/10.36233/0372-9311-470>
13. Lobato I.M., O'Sullivan C.K. Recombinase polymerase amplification: Basics, applications and recent advances. *Trends Analyt. Chem.* 2018;98:19–35. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.015>
14. Lapa S.A., Miftakhov R.A., Klochikhina E.S., *et al.* Development of Multiplex RT-PCR with Immobilized Primers for Identification of Infectious Human Pneumonia Pathogens. *Mol. Biol.* 2021;55(6):828–838. <https://doi.org/10.1134/S0026893321040063>
- [Original Russian Text: Lapa S.A., Miftakhov R.A., Klochikhina E.S., Ammour Yu.I., Blagodatskikh S.A., Shershov V.E., Zasedatelev A.S., Chudinov A.V. Development of Multiplex RT-PCR with Immobilized Primers for Identification of Infectious Human Pneumonia Pathogens. *Молекулярная биология.* 2021;55(6):944–955 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0026898421050062>
15. Ramakers C., Ruijter J.M., Deprez R.H., Moorman A.F. Assumption – free analysis of quantitative real-time polymerase chain reaction (PCR) data. *Neurosci. Lett.* 2003;339(1):62–66. [https://doi.org/10.1016/s0304-3940\(02\)01423-4](https://doi.org/10.1016/s0304-3940(02)01423-4)

Об авторах

Епифанов Алексей Сергеевич, лаборант, ФГБУН Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 32). E-mail: alex.E.797@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0005-5604-8171>

Шершов Валерий Евгеньевич, научный сотрудник, ФГБУН Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 32). E-mail: shershov@list.ru. Scopus Author ID 55581995700, SPIN-код РИНЦ 9183-7807, <https://orcid.org/0000-0003-3308-7133>

Суржиков Сергей Алексеевич, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 32). E-mail: ssergey77@mail.ru. Scopus Author ID 7006525454, SPIN-код РИНЦ 5012-0760, <https://orcid.org/0000-0002-6043-1182>

Чудинов Александр Васильевич, к.х.н., заведующий лабораторией, ФГБУН Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 32). E-mail: chud@eimb.ru. Scopus Author ID 7003833018, SPIN-код РИНЦ 8357-4576, <https://orcid.org/0000-0001-5468-4119>

Лапа Сергей Анатольевич, к.б.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, Российская академия наук (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 32). E-mail: lapa@biochip.ru. Scopus Author ID 6603461000, SPIN-код РИНЦ 3809-6735, <https://orcid.org/0000-0002-9011-134X>

About the authors

Aleksei S. Epifanov, Laboratory Assistant, Engelhardt Institute of Molecular Biology, Russian Academy of Sciences (32, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: alex.E.797@yandex.ru. <https://orcid.org/0009-0005-5604-8171>

Valeriy E. Shershov, Researcher, Engelhardt Institute of Molecular Biology, Russian Academy of Sciences (32, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: shershov@list.ru. Scopus Author ID 55581995700, RSCI SPIN-code 9183-7807, <https://orcid.org/0000-0003-3308-7133>

Sergey A. Surzhikov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Engelhardt Institute of Molecular Biology, Russian Academy of Sciences (32, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: ssergey77@mail.ru. Scopus Author ID 7006525454, RSCI SPIN-code 5012-0760, <https://orcid.org/0000-0002-6043-1182>

Alexander V. Chudinov, Cand. Sci. (Chem.), Head of the Laboratory, Engelhardt Institute of Molecular Biology, Russian Academy of Sciences (32, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: chud@eimb.ru. Scopus Author ID 7003833018, RSCI SPIN-code 8357-4576, <https://orcid.org/0000-0001-5468-4119>

Sergey A. Lapa, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Engelhardt Institute of Molecular Biology, Russian Academy of Sciences (32, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: lapa@biochip.ru. Scopus Author ID 6603461000, RSCI SPIN-code 3809-6735, <https://orcid.org/0000-0002-9011-134X>

УДК 606

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-418-428>

EDN MYVCLW



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Солюбилизация *n*-гексадекана мицеллярными растворами трегалолипида — ПАВ биологического происхождения

И.А. Нечаева¹, А.С. Парфенова¹, А.С. Филиппова¹, А.Е. Филонов^{1, 2}

¹ Тульский государственный университет, Тула, 300012 Россия

² Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина, Российская академия наук, Пущинский научный центр биологических исследований Российской академии наук, Пущино, 142290 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: nechaeva1902@gmail.com

Аннотация

Цели. Выделить биосурфактанты гликолипидной природы, продуцируемые бактериями-деструкторами углеводов нефти, и установить их способность к солюбилизации гидрофобных соединений на примере *n*-гексадекана.

Методы. Трегалоллипиды выделяли из бактерий *Rhodococcus erythropolis* X5 (BKM Ac-2532 Д) и *Rhodococcus erythropolis* S67 (BKM Ac-2533 Д), входящих в биопрепарат «МикроБак» для биоремедиации нефтезагрязненных территорий. Геном *R. erythropolis* X5 депонирован в базе данных National Center for Biotechnology Information под номерами доступа GenBankCP044283 и CP044284, BioSample – SAMN12818508, BioProject – PRJNA573614 и SRA – PRJNA573614. Содержание трегалолипидных биосурфактантов оценивали по количеству трегалозы в водных растворах биосурфактантов с помощью фенольно-серного метода. Поверхностное натяжение полученных водных растворов биосурфактантов определяли методом отрыва кольца де Нуи с использованием тензиометра Kruss K6 (Kruss, Германия). Критическую концентрацию мицеллообразования определяли по точке перегиба на кривых зависимостей поверхностного натяжения от концентрации раствора биосурфактанта. Для установления солюбилизирующей способности биосурфактантов определяли остаточную концентрацию *n*-гексадекана в водной пробе различной концентрации с помощью газохроматографического метода анализа.

Результаты. При постоянном поверхностном натяжении 24.2 мН/м и 25.0 мН/м для *R. erythropolis* X5 и *R. erythropolis* S67 соответственно значение критической концентрации мицеллообразования для обоих штаммов составило 33 мг/л ($3.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л). С помощью газохроматографического метода анализа показано солюбилизирующее действие мицеллярных растворов трегалолипидов родококков в отношении гидрофобного *n*-гексадекана. Процесс солюбилизации охарактеризовали с помощью молярной солюбилизирующей способности (molar solubilization capacity, S_m), молярного коэффициента солюбилизации (molar solubilization ratio, MSR), коэффициента распределения мицелла–вода (micelle–water partition coefficient, K_m) и энергии солюбилизации (ΔG_S^0). Показано, что процесс солюбилизации *n*-гексадекана протекает самопроизвольно ($\Delta G_S^0 = -35.5$ кДж/моль) и более эффективно ($S_m = 4.3$ моль/моль, MSR = 4.7 моль/моль) по сравнению с другими биосурфактантами гликолипидной природы.

Выводы. На основании величины молярного коэффициента солюбилизации можно сделать вывод, что трегалолипиды штамма *R. erythropolis* X5 в большей степени солюбилизируют *n*-гексадекан в водных растворах по сравнению с другими биосурфактантами гликолипидной природы, однако уступают синтетическим поверхностно-активным соединениям.

Ключевые слова

биосурфактанты, солюбилизация, бактерии-деструкторы, поверхностное натяжение, *Rhodococcus*, *n*-гексадекан, трегалолипиды

Поступила: 19.01.2024

Доработана: 16.04.2024

Принята в печать: 06.09.2024

Для цитирования

Нечаева И.А., Парфенова А.С., Филиппова А.С., Филонов А.Е. Солюбилизация *n*-гексадекана мицеллярными растворами трегалолипида — ПАВ биологического происхождения. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(5):418–428. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-418-428>

RESEARCH ARTICLE

Solubilization of *n*-hexadecane by micellar solutions of trehalolipid—surfactants of biological origin

Irina A. Nechaeva^{1,✉}, Anastasia S. Parfenova¹, Anastasia S. Filippova¹, Andrey E. Filonov^{1,2}

¹ Tula State University, Tula, 300012 Russia

² Pushchino Scientific Center for Biological Research, G.K. Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms, Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: nechaeva1902@gmail.com

Abstract

Objectives. To isolate biosurfactants of glycolipid nature produced by oil hydrocarbon degrading bacteria and to establish their ability to solubilize hydrophobic compounds in the case of *n*-hexadecane.

Methods. Trehalolipids were isolated from bacteria *Rhodococcus erythropolis* X5 (VKM Ac-2532 D) and *Rhodococcus erythropolis* S67 (VKM Ac-2533 D) included in the MikroBak biopreparation for the bioremediation of oil-contaminated territories. The genome of *R. erythropolis* X5 is deposited in the National Center for Biotechnology Information database under GenBank accession numbers CP044283 and CP044284, BioSample – SAMN12818508, BioProject – PRJNA573614, and SRA – PRJNA573614. The content of trehalolipid biosurfactants was estimated by the amount of trehalose in aqueous solutions of biosurfactants using the phenol-sulfur method. The surface tension of the obtained aqueous solutions of biosurfactants was determined by the du Noüy ring method using a Kruss K6 tensiometer (Kruss, Germany). The critical concentration of micelle formation was determined by the inflection point on the curves of surface tension dependence on the concentration of the biosurfactant solution. In order to establish the solubilizing ability of biosurfactants, the residual concentration of *n*-hexadecane in an aqueous sample of different concentrations was determined using a gas chromatographic method of analysis.

Results. At a constant surface tension of 24.2 mN/m and 25.0 mN/m for *R. erythropolis* X5 and *R. erythropolis* S67, respectively, the critical micelle concentration for both strains was 33 mg/L ($3.8 \cdot 10^{-5}$ mol/L). The solubilizing effect of *Rhodococcus* trehalolipid micellar solutions against hydrophobic *n*-hexadecane was demonstrated by gas chromatographic analysis. The solubilization process was characterized using molar solubilization capacity (S_m), molar solubilization ratio (MSR), micelle–water partition coefficient (K_m), and solubilization energy (ΔG_S^0). It was shown that the solubilization process of *n*-hexadecane proceeds spontaneously ($\Delta G_S^0 = -35.5$ kJ/mol) and more efficiently ($S_m = 4.3$ mol/mol, MSR = 4.7 mol/mol) than in comparison with other biosurfactants of glycolipid nature.

Conclusions. Based on the value of the molar solubilization coefficient, it can be concluded that trehalolipids of the *R. erythropolis* X5 strain solubilize *n*-hexadecane in aqueous solutions to a greater extent than compared to other biosurfactants of a glycolipid nature, but are inferior to synthetic surfactants.

Keywords

biosurfactants, solubilization, bacteria-destructors, surface tension, *Rhodococcus*, *n*-hexadecane, trehalolipids

Submitted: 19.01.2024

Revised: 16.04.2024

Accepted: 06.09.2024

For citation

Nechaeva I.A., Parfenova A.S., Filippova A.S., Filonov A.E. Solubilization of *n*-hexadecane by micellar solutions of trehalolipid—surfactants of biological origin. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):418–428. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-418-428>

ВВЕДЕНИЕ

Биосурфактанты или поверхностно-активные вещества (ПАВ) биологического происхождения благодаря своим физико-химическим и биологическим свойствам имеют значительные преимущества перед синтетическими ПАВ и стремительно занимают значительную нишу в производстве так называемых «зеленых» продуктов, вытесняя с рынка аналоги химического происхождения. Благодаря структурному разнообразию и таким свойствам, как снижение поверхностного и межфазного натяжения, пенообразование, эмульгирование, смачивание, стабилизация эмульсий и солюбилизация гидрофобных веществ, биосурфактанты можно применять в фармацевтической и пищевой промышленности [1], косметологии [2], для увеличения нефтеотдачи, в биоремедиации загрязненных территорий [3], в биоэлектрохимии [4], в сельском хозяйстве [5] и технологиях очистки сточных вод. Продуцентами биосурфактантов являются микроорганизмы различных таксономических групп, например, бактерии родов *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Arthrobacter*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Corynebacterium* и дрожжи родов *Candida* и *Rhodotorula* [6].

Особое внимание среди бактерий, способных образовывать и выделять в окружающую среду биосурфактанты, следует уделить бактериям рода *Rhodococcus*. Метаболическая активность родококков обусловлена наличием большого числа ферментных систем, которые позволяют им разлагать многие природные и антропогенные органические соединения, например, алканы, циклоалканы, ароматические соединения, фенолы, полициклические ароматические углеводороды, галогенированные углеводороды и полихлорированные соединения. Список токсичных соединений, загрязняющих окружающую среду, которые могут быть минерализованы или трансформированы родококками, довольно велик и включает также взрывчатые вещества, фармацевтические препараты, пластмассы и трудноразлагаемые синтетические полимеры [7].

Для родококков характерно образование ПАВ гликолипидной природы в ответ на присутствие в питательной среде алканов. Такие вещества представляют собой один или два не восстанавливающих дисахарида трегалозы, связанных с миколовыми кислотами — длинноцепочечными α -разветвленными- α -гидроксированными жирными кислотами с различной длиной углеродной цепи [8].

Низкая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), способность снижать поверхностное и межфазное натяжение, высокая активность в экстремальных условиях среды (температура, pH), хорошая эмульгирующая способность в сочетании с высокой биоразлагаемостью, низкой токсичностью и безопасностью для окружающей среды, а также возможностью получения из возобновляемых источников сырья [9] делает эти биологические ПАВ более перспективными для разработки экологически безопасных биотехнологий.

В связи с перечисленными свойствами и широким применением трегалолипидов в различных областях промышленности, актуальным и востребованным представляется исследование солюбилизующей способности их мицеллярных растворов.

Целью работы было выделение биосурфактантов гликолипидной природы, продуцируемых бактериями-деструкторами рода *Rhodococcus* углеводородов нефти, и оценка их солюбилизующей способности в отношении гидрофобных соединений на примере *n*-гексадекана.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Штаммы *Rhodococcus erythropolis* X5 (ВКМ Ac-2532 Д) и *Rhodococcus erythropolis* S67 (ВКМ Ac-2533 Д) были получены из коллекции лаборатории биологии и плазмид Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина Российской академии наук. Биопрепарат «МикроБак» содержит эти бактерии и используется для биоремедиации нефтезагрязненных территорий [10]. Геном *R. erythropolis* X5 депонирован в базе данных NCBI¹ под номерами доступа GenBank CP044283 и CP044284, BioSample – SAMN12818508, BioProject – PRJNA573614 и SRA – PRJNA573614 [11].

Культивирование микроорганизмов проводили в качалочных колбах в 200 мл жидкой минеральной среды Эванса [12] с добавлением *n*-гексадекана (20 г/л) (ЭКОС-1, Россия) в качестве единственного источника углерода и энергии при температуре 26°C и аэрации с частотой вращения 180 об/мин на орбитальной качалке «Excella 25» (Eppendorf, Германия) в течение 3 суток.

Выделение биосурфактантов проводили из проб культуральной жидкости методом жидкостной экстракции [13]. Разделение гликолипидных компонентов проводили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинах TLC Silica gel 60 F254 (Merck, Германия) [14].

¹ National Center for Biotechnology Information. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov>. Дата обращения 31.07.2024. / Accessed June 31, 2024.

Общее содержание биосурфактантов определяли по концентрации углевода в пробе спектрофотометрически фенольно-серным методом [15], предварительно построив градуировочную зависимость по соответствующему углеводу — трегалозе. Для расчета концентрации трегалолипида полученное значение концентрации сахара умножали на коэффициент, равный отношению молекулярной массы гликолипида (862) к молекулярной массе трегалозы (342), который соответственно равен 2.5.

Поверхностное натяжение полученных водных растворов биосурфактантов определяли по методике [13] с использованием тензиометра Kruss K6 (Kruss, Германия). Готовили исходный водный раствор с концентрацией 250 мг/л. Методом разбавления получали серию образцов, в которых концентрации биосурфактантов находились в интервале 0–250 мг/л, измеряли поверхностное натяжение каждого раствора. КKM определяли по точке перегиба на кривых зависимостей поверхностного натяжения от концентрации.

Для установления солюбилизирующей способности биосурфактанта определяли остаточную концентрацию *n*-гексадекана в водных пробах биосурфактанта различной концентрации согласно методике [16] с нашими модификациями. Для этого в пробирку добавляли 300 мкл *n*-гексадекана и 10 мл раствора биосурфактанта соответствующей концентрации, закрывали пробкой и интенсивно встряхивали в течение 1 мин. Далее пробирки оставляли при температуре 28°C, с частотой вращения 180 об/мин на орбитальной качалке «Excella 25» (Eppendorf, Германия) на 24 ч. Содержимое пробирок переливали в делительную воронку и оставляли на 2 ч для разделения фаз, затем отбирали в отдельную пробирку слой *n*-гексадекана. После этого в пробирки с помощью градуированной пипетки приливали 10 мл гексана, закрывали пробкой и интенсивно встряхивали в течение 1 мин. Газохроматографическое определение остаточной концентрации *n*-гексадекана, экстрагированного гексаном, проводили по методике определения содержания нефтепродуктов в природных и сточных водах газохроматографическим методом² на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.2» (Хроматэк, Россия) с колонкой Varian Capillary Column CP-Sil 8 CB (50 м) и пламенно-ионизационным детектором. Концентрацию гексадекана вычисляли методом абсолютной градуировки.

Эксперименты проводили в трехкратной повторности, статистическую обработку проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Office Excel 2010 и SigmaPlot® 2011. Рассчитаны показатели среднее $\pm$ доверительный интервал.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представители рода *Rhodococcus* являются эффективными деструкторами углеводородов нефти, легко адаптируются к экстремальным условиям окружающей среды и часто входят в состав биопрепаратов для очистки от нефтяных загрязнений³, продуцируют в среду биосурфактанты гликолипидной природы, а именно трегалолипиды. Гидрофобная природа углеводородов нефти является причиной их низкой биодоступности в процессе биодеградации. Однако образование мицеллярных растворов трегалолипидов должно способствовать ее увеличению. В настоящей работе оценили солюбилизирующую способность штаммов *R. erythropolis* X5 и *R. erythropolis* S67 в отношении гидрофобного соединения, на примере *n*-гексадекана.

В результате экстракции системой полярных органических растворителей из культуральной жидкости бактерий-деструкторов углеводородов нефти *R. erythropolis* X5 и *R. erythropolis* S67 были выделены биосурфактанты гликолипидной природы. Ранее было установлено, что основными биосурфактантами, продуцируемыми данными бактериями, выращенными на *n*-гексадекане, как при 26°C, так и при 10°C, являются 2,3,4-сукцинил-октаноил-деcanoил-2'-деcanoилтрегалоза и 2,3,4-сукцинил-диоctаноил-2'-деcanoилтрегалоза [13, 17].

Для подтверждения химической структуры выделенных веществ, синтезируемых исследуемыми бактериями, полученный экстракт липидов анализировали методом тонкослойной хроматографии. Для обнаружения тетраэфиров трегалозы применяли α -нафтольный реагент, который является специфическим проявителем для сахаров, позволяющий идентифицировать гликолипиды среди других липидных компонентов. Сравнивая полученные данные с литературными (табл. 1), можно отметить, что биосурфактанты родококков проявляются на хроматограммах различным количеством пятен и величинами удерживания, однако пятно, проявляющееся

² Методика выполнения измерений содержаний НП в природных и сточных водах газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором. МВИ-05-94. М.: 1994. [Methodology for measurement of oil product content in natural and waste waters by gas chromatographic method with flame ionization detector. MVI-05-94. М.: 1994.]

³ Неустроев М.М. Экологическая оценка нефтезагрязненных мерзлотных почв и разработка способов их биоремедиации: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Якутск. 2016. [Neustroev M.M. Ecological assessment of oil-contaminated permafrost soils and development of methods of their bioremediation. Cand. Sci. Thesis. (Biol.). Yakutsk. 2016.]

с наибольшей интенсивностью с коэффициентом удерживания R_f 0.35–0.39, присутствует во всех хроматограммах, кроме штамма *R. erythropolis* A29-k1 и штамма *R. ruber* IEGM 231.

Таблица 1. Сравнительная характеристика значений R_f трегалолипидов различных штаммов родококков

Table 1. Comparative characteristics of the R_f values of trehalolipids of various *Rhodococcus* strains

Штамм микроорганизма Microbial strain	R_{f1}	R_{f2}	R_{f3}
<i>R. erythropolis</i> X5	0.38	0.50	0.59
<i>R. erythropolis</i> S67	0.37	0.50	–
<i>R. ruber</i> IEGM 231 [18]	0.18	0.39	0.75
<i>R. erythropolis</i> A29-k1 [19]	0.46	0.54	–
<i>R. sp.</i> 3–2 [15]	0.35	0.53	0.56

Проявленные трегалолипидные компоненты могут иметь структурные различия, однако все содержат остатки углеводов, и полученные результаты соответствуют результатам более ранних исследований [20].

Количество выделенных трегалолипидов бактерий *R. erythropolis* X5 и *R. erythropolis* S67 после трех суток культивирования определяли по измерению содержания трегалозы в анализируемых образцах. Штамм X5 продуцирует биосурфактанты в большем объеме (0.31 г/л, $36 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в отличие от штамма

S67 (0.25 г/л, $29 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Представленные результаты согласуются с данными работы Льюнг с соавторами [14], в которой содержание трегалолипидных биосурфактантов составляло около 0.3 г/л. Такое же количество трегалолипидов было получено Вайтом [21] в бесклеточном супернатанте в ходе культивирования *Rhodococcus sp.* PLM026 на подсолнечном масле при 19°C.

Одним из важных коллоидно-химических свойств ПАВ как химического, так и биологического происхождения является способность снижать поверхностное натяжение (воздух – вода). Вследствие этого эффективность биосурфактантов можно оценить, измерив поверхностное натяжение их растворов и построив графическую зависимость поверхностного натяжения от содержания биосурфактанта (рис. 1). При низких содержаниях (до 25 мг/л) наблюдается линейная зависимость, причем происходит резкое уменьшение поверхностного натяжения при увеличении содержания биосурфактанта в пределах от 30 до 35 г/л. При дальнейшем увеличении содержания биосурфактанта темпы снижения поверхностного натяжения замедляются вследствие постепенного насыщения поверхностного слоя молекулами биосурфактанта. При достижении ККМ биосурфактанты в водном растворе начинают образовывать мицеллы, и поверхностное натяжение дальше не изменяется. ККМ выделенных трегалолипидов штаммов X5 и S67 определяли по точке перегиба графической зависимости поверхностного натяжения от концентрации биосурфактанта.

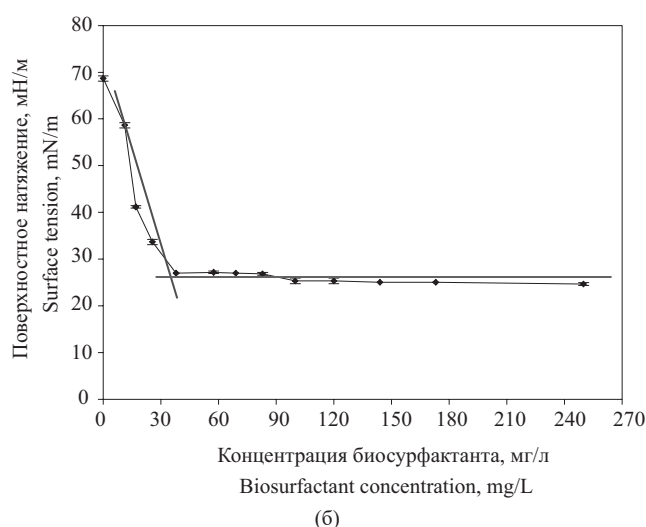
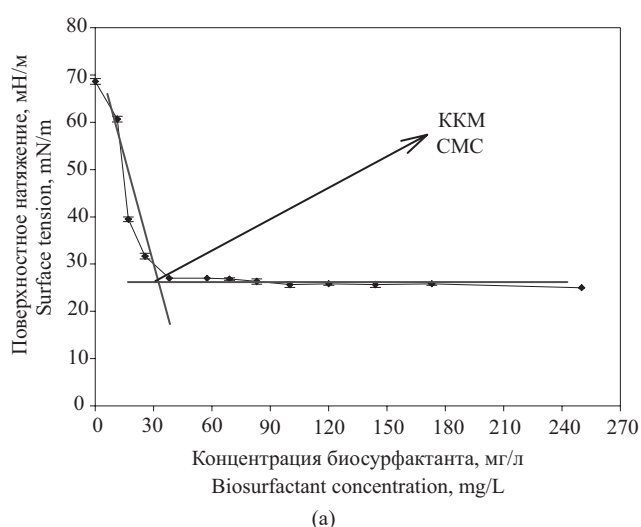


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от содержания биосурфактантов штаммов *R. erythropolis* X5 (a) и *R. erythropolis* S67 (b)

Fig. 1. Dependence of surface tension on biosurfactant content of *R. erythropolis* X5 (a) and *R. erythropolis* S67 strains (b). CMC — critical micelle concentration

Таблица 2. Характеристики биосурфактантов

Table 2. Characteristics of biosurfactants

Микроорганизм Microorganism	Биосурфактант Biosurfactant	Поверхностное натяжение, мН/м Surface tension, mN/m	ККМ, мг/л CMC, mg/L
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> S6 [22]	Рамнолипиды Rhamnolipids	33.9	50.0
<i>Staphulococcuss aprophyticus</i> SBPS-15 [23]	Гликолипиды (стафилозан) Glycolipids (staphylosan)	30.9	24.0
<i>Rhodococcus</i> sp. HL-6 [24]	Гликолипиды Glycolipids	30.7	40.0
<i>Rhodococcus ruber</i> IEGM 235 [25]		26.8	54.0
<i>Rhodococcus erythropolis</i> DSM 43215 [25]	Трегалоллипиды Trehalolipids	26.0–32.0	4.0–15.0
<i>Rhodococcus wratislaviensis</i> BN38 [26]		24.4	5.0
<i>Rhodococcus qingshengii</i> FF [27]		–	85.0

При постоянном поверхностном натяжении 24.2 мН/м и 25 мН/м для *R. erythropolis* X5 и *R. erythropolis* S67 соответственно значение ККМ для обоих штаммов составило 33 мг/л ($3.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л). В табл. 2 приведены значения поверхностного натяжения и ККМ биосурфактантов, выделенных другими исследователями.

Полученные нами результаты согласуются с данными других авторов (табл. 2). По эффективности к снижению поверхностного натяжения воды исследуемые трегалоллипиды не уступают другим видам гликолипидов. Следует отметить преимущество выделенных трегалоллипидов *R. erythropolis* X5 и *R. erythropolis* S67 и перед синтетическими ПАВ. Так, например, додецилсульфат натрия (ККМ = 2.34 г/л) и Твин-80 (ККМ = 0.016 г/л) снижают поверхностное натяжение воды с 72 до 37 и 34.8 мН/м соответственно [28], в то время как природные ПАВ снижают поверхностное натяжение воды до более низких значений.

Представляло интерес оценить солюбилизирующую способность полученных трегалоллипидов, позволяющую увеличить биодоступность гидрофобных загрязнителей для бактериальных клеток, повысив их гидрофильность. Процесс солюбилизации можно описать как коллоидное растворение различных веществ в мицеллах ПАВ, поэтому для определения солюбилизирующей способности трегалоллипидов использовали растворы с содержанием трегалоллипидов, кратным ККМ.

Количественно солюбилизацию характеризуют при помощи молярной солюбилизирующей способности (S_m), представляющей собой отношение количества молей солюбилизата (*n*-гексадекана) к количеству молей солюбилизатора (трегалоллипид):

$$S_m = \frac{C_1}{C_2},$$

(1)

где C_1 — концентрация солюбилизата, моль/л, C_2 — концентрация солюбилизатора, моль/л.

С ростом концентрации мицеллярных растворов трегалолипида количество солюбилизированного *n*-гексадекана закономерно увеличивалось в диапазоне содержаний трегалолипида выше ККМ, что указывает на солюбилизацию гидрофобного соединения в мицеллах ПАВ. Через 24 ч средняя молярная солюбилизация *n*-гексадекана в водном растворе биосурфактанта штамма X5 составила 4.3 моль *n*-гексадекана/моль трегалолипида. Изотерма солюбилизации имеет линейный характер при концентрации трегалолипида выше ККМ, что свидетельствует о постоянной форме мицелл (рис. 2).

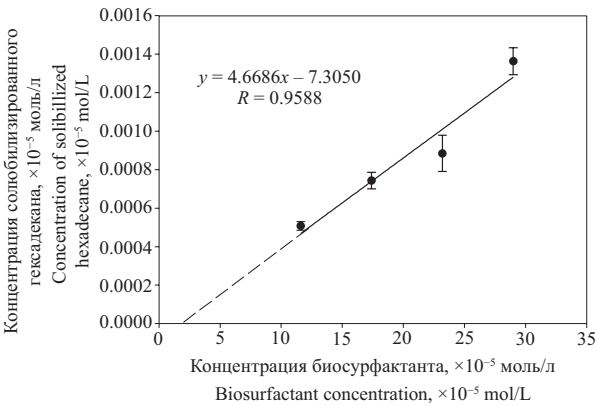


Рис. 2. Изотерма солюбилизации *n*-гексадекана мицеллами трегалолипида

Fig. 2. Solubilization isotherm of *n*-hexadecane by trehalolipid micelles

Изотермы солюбилизации позволяют определить значения ККМ, для чего изотермы солюбилизации необходимо экстраполировать до оси концентраций. Отрезки, отсекаемые на оси концентраций, дают искомые значения ККМ [28]. Согласно рис. 2 значение ККМ трегалолипидного биосурфактанта, продуцируемого штаммом *R. erythropolis* X5, составляет $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Данное значение немного отличается от значения ККМ, найденного по изотерме поверхностного натяжения ($3.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л), что может быть связано с ошибкой метода определения солюбилизирующей способности биосурфактантов.

Представленная изотерма солюбилизации позволяет также определить молярный коэффициент солюбилизации (molar solubilization ratio, MSR) как тангенс угла наклона данной прямой (рис. 2). MSR — это количество солюбилизата (*n*-гексадекана), которое может быть солюбилизировано одним молем мицеллярного раствора трегалолипида и характеризует в целом способность ПАВ солюбилизировать *n*-гексадекан.

В качестве параметра взаимодействия между солюбилизатом и трегалолипидом рассматривают константу связывания или молярный коэффициент распределения, который рассчитывали по формуле:

$$K_m = \frac{MSR}{S_{KKM} V_B (1 + MSR)}, \quad (2)$$

где MSR — молярный коэффициент солюбилизации (моль/моль), S_{KKM} — растворимость *n*-гексадекана при ККМ, V_B — молярный объем воды, $V_B = 0.01805$ дм³/моль при 298 К.

Для лучшего понимания механизма солюбилизации необходимо знание термодинамических параметров. С точки зрения термодинамики солюбилизация может рассматриваться как распределение *n*-гексадекана между мицеллярной и водной фазами. Свободная энергия солюбилизации рассчитывается на основе уравнения:

$$\Delta G_S^0 = R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{KKM}{mol_B} \right), \quad (3)$$

где ΔG_S^0 — свободная энергия солюбилизации, кДж/моль; R — газовая постоянная, $R = 8.31$ Дж/моль·К; T — температура, К; mol_B — молярность растворителя (воды), $mol_B = 55.5$.

Для описания солюбилизирующей способности ПАВ определяют в основном величины MSR и ККМ. Определение величин коэффициента распределения мицелла–вода (K_m) и энергии солюбилизации (ΔG_S^0) в научно-исследовательских работах применяется реже. Среди гликолипидных биосурфактантов (табл. 3)

Таблица 3. Сравнительная таблица полученных и литературных данных физико-химических характеристик солюбилизации различных по природе веществ

Table 3. Comparative table of data (obtained and from literature) of the physicochemical characteristics of solubilization of different substances by nature

ПАВ Surfactant	Солюбилизат Solubilize	MSR, моль/моль MSR, mol/mol	ΔG_S^0 , кДж/моль ΔG_S^0 , kJ/mol	$\lg K_m$	Ссылка Reference
Трегалоллипиды Trehalolipids	Гексадекан Hexadecane	4.7	–35.5	1.065	Данная работа This work
Монорамнолипиды Monorhamnolipids		0.89	–	8.25	[33]
Дирамнолипиды Diramnolipids		3.8	–	–	
Додецилсульфат натрия Sodiumdodecylsulfate	Гексадекан Hexadecane	0.018	–54.5	–	[29]
	Перхлорэтилен Perchloroethylene	0.16	–	–	[30]
Твин-80 Twin-80	Гексадекан Hexadecane	15.1	–64.4	–	[29]
	Гексахлорэтан Hexachloroethane	0.15	–	–	[31]
Тритон X-100 Triton X-100	Гексадекан Hexadecane	40	–64.6	–	[29]
	Гексахлорбутadiен Hexachlorobutadiene	1.22	–	–	[31]

выделенные трегалолипиды эффективней солюбилизируют *n*-гексадекан в водных растворах, однако уступают синтетическим ПАВ, а именно ПАВ неионногенной природы (Твин-80 и Тритон Х-100). В работах [29–31] показана разница в солюбилизирующей способности разных по химической структуре синтетических ПАВ по отношению к *n*-гексадекану и хлор-производным углеводородам. Для неионногенных ПАВ солюбилизирующая способность *n*-гексадекана выше, чем хлор-производных веществ. Для додецилсульфата натрия, ПАВ ионогенной природы, отмечается более низкая способность к солюбилизации *n*-гексадекана и хлор-производных. Таким образом, значение молярной солюбилизирующей способности может отличаться в зависимости от химической структуры самого солюбилизатора (ПАВ) и солюбилизируемого вещества. В работе [31] продемонстрировали, что растворимость нафталина, фенантрена и пирена линейно возрастала с повышением концентрации рамнолипидного биосурфактанта бактерий рода *Bacillus*. Кроме того, значения молярного коэффициента солюбилизации уменьшались в ряду: нафталин > фенантрен > пирен.

Для изученной нами системы величина свободной энергии имеет отрицательное значение ($\Delta G_S^0 = -35.5$ кДж/моль), что указывает на самопроизвольно протекающий процесс солюбилизации. В работе [34] показано, что процессы солюбилизации азотсодержащих гетероциклических веществ (анилина, индола, хинолона), ПАВ химического (додецилсульфата натрия (Твин-80, Span 20 и TX-100)) и биологического (рамнолипид) происхождения являются спонтанными ($\Delta G_S^0 \leq 0$). Значение свободной энергии солюбилизации для рамнолипида заметно ниже, чем для синтетических ПАВ, что доказывает лучшую солюбилизирующую способность рамнолипида и согласуется с нашими данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для трегалолипидов родококков продемонстрировано их солюбилизирующее действие в отношении гидрофобного *n*-гексадекана с помощью следующих физико-химических величин: молярной солюбилизирующей способности, молярного коэффициента

солюбилизации, коэффициента распределения мицелла–вода и энергии солюбилизации. На основании величины молярного коэффициента солюбилизации можно сделать вывод, что трегалолипиды штамма *R. erythropolis* X5 в большей степени солюбилизируют *n*-гексадекан в водных растворах по сравнению с другими биосурфактантами гликолипидной природы, однако уступают синтетическим ПАВ.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003 «Биокаталитические системы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами».

Acknowledgments

This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the government assignment No. FEWG-2024-0003 “Biocatalytic systems based on microorganism cells, subcellular structures, and enzymes in combination with nanomaterials.”

Вклад авторов

И.А. Нечаева — постановка цели работы, методология исследования, написание текста статьи.

А.С. Парфенова — планирование и проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных, обсуждение полученных результатов.

А.С. Филиппова — проведение экспериментов, обработка экспериментальных данных.

А.Е. Филонов — научное консультирование, корректировка содержания статьи.

Authors' contributions

I.A. Nechaeva — formulating the research objectives and methodology, and writing the text of the article.

A.S. Parfenova — planning and conducting experiments, processing experimental data, and discussion of the results.

A.S. Filippova — conducting experiments, processing experimental data.

A.E. Filonov — scientific consulting, editing the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Alizadeh-Sani M., Hamishehkar H., Khezerlou A., Azizi-Lalabadi M., Azadi Y., Nattagh-Eshstivani E. Bioemulsifiers Derived from Microorganisms: Applications in the Drug and Food Industry. *Adv. Pharm. Bull.* 2018;8(2):191–199. <https://doi.org/10.15171/apb.2018.023>
2. Adu S.A., Naughton P.J., Marchant R., Banat I.M. Microbial Biosurfactants in Cosmetic and Personal Skincare Pharmaceutical Formulations. *Pharmaceutics*. 2020;12(11):1099. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12111099>
3. Fenibo E.O., Ijoma G.N., Selvarajan R., Chikere C.B. Microbial Surfactants: The Next Generation Multifunctional Biomolecules for Applications in the Petroleum Industry and Its Associated Environmental Remediation. *Microorganisms*. 2019;7(11):581. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7110581>
4. Pasternak G., Askitosari T.D., Rosenbaum M.A. Biosurfactants and Synthetic Surfactants in Bioelectrochemical Systems: A Mini-Review. *Front. Microbiol.* 2020;11:358. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00358>
5. Kumar A., Singh S.K., Kant C., Verma H., Kumar D., Singh P.P., et al. Microbial Biosurfactant: A New Frontier for Sustainable Agriculture and Pharmaceutical Industries. *Antioxidants*. 2021;10(9):1472. <https://doi.org/10.3390/antiox10091472>
6. Gouthami K., Mallikarjunaswamy A.M.M., Bhargava R.N., Ferreira L.F.R., Rahdar A., Saratale G.D., Bankole P.O., Mulla S.I. Microbial Biodegradation and Biotransformation of Petroleum Hydrocarbons: Progress, Prospects, and Challenges. In: *Genomics Approach to Bioremediation. Genomics Approach to Bioremediation: Principles, Tools, and Emerging Technologies*. 2023. P. 229–247. <https://doi.org/10.1002/9781119852131.ch13>
7. Eras-Muñoz E., Farré A., Sánchez A., Font X., Gea T. Microbial biosurfactants: a review of recent environmental applications. *Bioengineered*. 2022;13(5):12365–12391. <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2074621>
8. Claus S., Jenkins Sánchez L., Van Bogaert I.N.A. The role of transport proteins in the production of microbial glycolipid biosurfactants. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2021;105(5):1779–1793. <https://doi.org/10.1007/s00253-021-11156-7>
9. Sobrinho H.B.S., Luna J.M., Rufino R.D., Porto A.L.F., Sarubbo L.A. Biosurfactants: Classification, properties and environmental applications. In: *Recent Developments in Biotechnology*. 1st ed. Houston, USA: Studium Press LLC; 2013. P. 303–330.
10. Филонов А.Е., Кошелева И.А., Самойленко В.А., Шкидченко А.Н. и др. Биопрепарат для очистки почв от загрязнений нефтью и нефтепродуктами, способ его получения и применения: пат. РФ № 2378060. Заявка № 200712540313; заявл. 05.07.2007; опубл. 10.01.2010. [Filonov A.E., Kosheleva I.A., Samoilenko V.A., Shkidchenko A.N., et al. *Biological preparation for cleaning of soils from contaminations with oil and oil products, method of its production and application*: RU Pat. 2378060. Publ. 10.01.2010 (in Russ.).]
11. Deegan Y., Valentovich L., Petrikov K., Vetrova A., Akhremchuk A., Akimov V. Complete Genome Sequence of *Rhodococcus erythropolis* X5, a Psychrotrophic Hydrocarbon-Degrading Biosurfactant-Producing Bacterium. *Microbiol. Resour. Announc.* 2019;8(48). <https://doi.org/10.1128/mra.01234-19>
12. Каримова В.Т., Дмитриевна Е.Д., Нечаева И.А. Влияние гуминовых веществ торфов Тульской области на рост микроорганизмов деструкторов нефти *Rhodococcus erythropolis* S67 и *Rhodococcus erythropolis* X5. *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки*. 2017;2:60–68.
- [Karimova V.T., Dmitrieva E.D., Nechaeva I.A. The effect of humic substances from different origin peats of the Tula region on the growth of microbial degraders of oil *Rhodococcus erythropolis* S67 and *Rhodococcus erythropolis* X5. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki = News of the Tula State University. Natural Sciences*. 2017;2:60–68 (in Russ.).]
13. Luong T.M., Ponamoreva O.N., Nechaeva I.A., Petrikov K.V., Deegan Ya.A., Surin A.K., Linklater D., Filonov A.E. Characterization of biosurfactants produced by the oil-degrading bacterium *Rhodococcus erythropolis* S67 at low temperature. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2018;34(2):20. <https://doi.org/10.1007/s11274-017-2401-8>
14. Лыонг Т.М., Нечаева И.А., Петриков К.В., Пунтус И.Ф., Понаморева О.Н. Бактерии-нефтедеструкторы рода *Rhodococcus* – потенциальные продуценты биосурфактантов. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016;6(1–16):50–60. [Lyuong T.M., Nechaeva I.A., Petrikov K.V., Puntus I.F., Ponamoreva O.N. Oil-degrading microorganisms of genus *Rhodococcus* – potential producers of biosurfactants. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2016;6(1–16):50–60 (in Russ.).]
15. Леонова Т.И., Акатова Е.В., Пунтус И.Ф. Выделение гликолипидных биосурфактантов, продуцируемых бактериями *Rhodococcus* sp. 3-2, методом экстракции. *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки*. 2021;(2):33–41. <https://doi.org/10.24412/2071-6176-2021-2-33-41> [Leonova T.I., Akatova E.V., Puntus I.F. Isolation of glycolipid biosurfactants produced by bacteria *Rhodococcus* sp. 3-2 by extraction method. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki = News of the Tula State University. Natural Sciences*. 2021;(2):33–41 (in Russ.). <https://doi.org/10.24412/2071-6176-2021-2-33-41>]
16. Yang X., Tan F., Zhong H., Liu G., Ahmad Z., Liang Q. Sub-CMC solubilization of *n*-alkanes by rhamnolipid biosurfactant: the Influence of rhamnolipid molecular structure. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2020;192:111049. <https://doi.org/10.1016/j.colsurf.2020.111049>
17. Лыонг Т.М., Нечаева И.А., Петриков К.В., Филонов А.Е., Понаморева О.Н. Структура и физико-химические свойства гликолипидных биосурфактантов, продуцируемых бактериями-нефтедеструкторами *Rhodococcus* sp. X5. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2017;7(2–21):72–79. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-72-79> [Lyuong T.M., Nechaeva I.A., Petrikov K.V., Filonov A.E., Ponamoreva O.N. Structure and physicochemical properties of glycolipid biosurfactants, produced by oil-degrading bacteria *Rhodococcus* sp. X5. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2017;7(2–21):72–79 (in Russ.). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-2-72-79>]
18. Kuyukina M.S., Ivshina I.B., Philp J.C., Christofi N., Dunbar S.A., Ritchkova M.I. Recovery of *Rhodococcus* biosurfactants using methyl tertiary-butyl ether extraction. *J. Microbiol. Methods*. 2001;46(2):149–156. [https://doi.org/10.1016/S0167-7012\(01\)00259-7](https://doi.org/10.1016/S0167-7012(01)00259-7)
19. Ratnikava M.S., Charniauskaya M.I., Bukliarevich H.A., Myamin U.Y., Meloni F., Lussu R., Titok M.A. *Rhodococcus erythropolis* strain A29-K1 – an effective producer of surface active compounds. In: *Biotechnology of Microorganisms: Proc. International Scientific-Practical Conference*. 2019. P. 163–165.

20. Petrikov K., Delegan Y., Surin A., Ponamoreva O., Puntus I., Filonov A., Boronin A. Glycolipids of *Pseudomonas* and *Rhodococcus* oil-degrading bacteria used in bioremediation preparations: formation and structure. *Process Biochem.* 2013; 48(5–6):931–935. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.008>
21. White D.A., Hird L.C., Ali S.T. Production and characterization of a trehalolipid biosurfactant produced by the novel marine bacterium *Rhodococcus* sp., strain PML026. *J. Appl. Microbiol.* 2013;115(3):744–755. <https://doi.org/10.1111/jam.12287>
22. Yin H., Qiang J., Jia Y., Ye J., Peng H., Qin H., Zhang N., He B. Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil-containing wastewater. *Process Biochem.* 2009;44(3):302–308. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.11.003>
23. Balan S.S., Mani P., Kumar C.G., Jayalakshmi S. Structural characterization and biological evaluation of Staphylosan (dimannooleate), a new glycolipid surfactant produced by a marine *Staphylococcus saprophyticus* SBPS-15. *Enzyme Microb. Technol.* 2019;120:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2018.09.008>
24. Tian Z.J., Chen L.Y., Li D.H., Pang H.Y., Wu S., Liu J.B., Huang L. Characterization of a Biosurfactant-producing Strain *Rhodococcus* sp. HL-6. *Romanian Biotechnol. Lett.* 2016;21(4):11650–11659.
25. Philp J.C.M.S., Kuyukina M., Ivshina I., Dunbar S., Christofi N., Lang S., Wray V. Alkanotrophic *Rhodococcus ruber* as a biosurfactant producer. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2002;59(2):318–324. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1018-4>
26. Tuleva B., Cohen R., Stoev G., Stoineva I. Production and structural elucidation of trehalose tetraesters (biosurfactants) from a novel alkanotrophic *Rhodococcus wratislaviensis* strain. *J. Appl. Microbiol.* 2008;104(6):1703–1710. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2007.03680.x>
27. Wang Y., Nie M., Diwu Z., Lei Y., Li H., Bai X. Characterization of trehalose lipids produced by a unique environmental isolate bacterium *Rhodococcus qingshengii* strain FF. *J. Appl. Microbiol.* 2019;127(5):1442–1453. <https://doi.org/10.1111/jam.14390>
28. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Назаров В.В., Белова И.А. Особенности солюбилизирующего действия растворов бинарных и тройных смесей поверхностно-активных веществ на основе алкилполиглюкозида. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2017;7(1): 49–55. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-1-50-56>
- [Dremuk A.P., Kienskaya K.I., Avramenko G.V., Nazarov V.V., Belova I.A. Features of the solubilization action of the binary and ternary surfactant mixtures based on alkyl glucoside. *Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology.* 2017;7(1):49–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-1-50-56>
29. Заруева Е.С., Нечаева И.А., Понаморева О.Н. Солюбилизация *n*-гексадекана в минеральной водной среде в присутствии поверхностно-активных веществ. *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки.* 2020;(1):3–12. [Zarueva E.S., Nechaeva I.A., Ponamoreva O.N. Solubilization of *n*-hexadecane in a mineral medium with surfactants. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki = News of the Tula State University. Natural Sciences.* 2020;(1):3–12 (in Russ.).]
30. Harendra S., Vipulanandan C. Effects of surfactants on solubilization of perchloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50(9):5831–5837. <https://doi.org/10.1021/ie102589e>
31. Rodrigues R., Betelu S., Colombano S., Masselot G., Tzedakis T., Ignatiadis I. Influence of temperature and surfactants on the solubilization of hexachlorobutadiene and hexachloroethane. *J. Chem. Eng. Data.* 2017;62(10): 3252–3260. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00320>
32. Li S., Pi Y., Bao M., Zhang C., Zhao D., Li Y., Sun P., Lu J. Effect of rhamnolipid biosurfactant on solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Pollut. Bull.* 2015;101(1):219–225. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.059>
33. Zhong H., Liu Y., Liu Z., Jiang Y., Tan F., Zeng G., Yuan X., Yan M., Niu Q., Liang Y. Degradation of pseudo-solubilized and mass hexadecane by a *Pseudomonas aeruginosa* with treatment of rhamnolipid biosurfactant. *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 2014;94:152–159. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.07.012>
34. Yang Z., Cui J., Yin B. Solubilization of Nitrogen Heterocyclic Compounds Using Different Surfactants. *Water, Air, Soil Pollut.* 2018;229(9):304. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3917-8>

Об авторах

Нечаева Ирина Александровна, к.б.н., доцент, доцент кафедры биотехнологии, Естественно-научный институт, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет» (300012, Россия, Тула, пр-т Ленина, д. 92). E-mail: nechaeva1902@gmail.com. Scopus Author ID 22958438500, ResearcherID ABF-1379-2020, SPIN-код РИНЦ 5627-7670, <https://orcid.org/0000-0003-2736-080X>

Парфенова Анастасия Сергеевна, магистрант кафедры биотехнологии, Естественно-научный институт, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет» (300012, Россия, Тула, пр-т Ленина, д. 92). E-mail: asya17.parfenova@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 3154-4258, <https://orcid.org/0000-0002-4894-4591>

Филиппова Анастасия Сергеевна, младший научный сотрудник, лаборатория экологической и медицинской биотехнологии БиоХимТехЦентра; магистрант кафедры биотехнологии, Естественнонаучный институт, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет» (300012, Россия, Тула, пр-т Ленина, д. 92). E-mail: stasya.filippova.01@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 6966-6230, <https://orcid.org/0000-0002-4894-4591>

Филонов Андрей Евгеньевич, д.б.н., профессор кафедры биотехнологии, Естественно-научный институт, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет» (300012, Россия, Тула, пр-т Ленина, д. 92); ведущий научный сотрудник лаборатории биологии плазмид, Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина, Российская академия наук (ИБФМ РАН) – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Пушкинский научный центр биологических исследований Российской академии наук» (142290, Россия, Пущино, пр-т Науки, д. 5). E-mail: filonov.andrey@rambler.ru. Scopus Author ID 35608598500, ResearcherID E-8335-2014, SPIN-код РИНЦ 2615-4487, <https://orcid.org/0000-0003-4800-7706>

About the authors

Irina A. Nechaeva, Cand. Sci. (Biol.), Associate Professor, Biotechnology Department, Institute of Natural Science, Tula State University (92, Lenina pr., Tula, 300012, Russia). E-mail: nechaeva1902@gmail.com. Scopus Author ID 22958438500, ResearcherID ABF-1379-2020, RSCI SPIN-code 5627-7670, <https://orcid.org/0000-0003-2736-080X>

Anastasia S. Parfenova, Master Student, Biotechnology Department, Institute of Natural Science, Tula State University (92, Lenina pr., Tula, 300012, Russia). E-mail: asya17.parfenova@mail.ru. RSCI SPIN-code 3154-4258, <https://orcid.org/0000-0002-4894-4591>

Anastasia S. Filippova, Junior Researcher, Laboratory of Environmental and Medical Biotechnology, BioChemTechCenter; Master Student, Biotechnology Department, Institute of Natural Science, Tula State University (92, Lenina pr., Tula, 300012, Russia). E-mail: stasya.filippova.01@gmail.com. RSCI SPIN-code 6966-6230.

Andrey E. Filonov, Dr. Sci. (Biol.), Professor, Biotechnology Department, Institute of Natural Science, Tula State University (92, Lenina pr., Tula, 300012, Russia); Leading Researcher, Laboratory of Plasmid Biology, Pushchino Scientific Center for Biological Research, G.K. Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms, Russian Academy of Sciences (5, Nauki pr., Pushchino, Moscow oblast, 142290, Russia). E-mail: filonov.andrey@rambler.ru. Scopus Author ID 35608598500, ResearcherID E-8335-2014, RSCI SPIN-code 2615-4487, <https://orcid.org/0000-0003-4800-7706>

Синтез и переработка полимеров
и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers
and polymeric composites

УДК 678.046.2:537.311

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-429-440>

EDN TIVMNY



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Особенности изменения термического коэффициента электрического сопротивления при нагревании электропроводящих композиций кристаллизующихся полиолефинов с техническим углеродом

А.В. Марков[✉], А.Е. Зверев, В.А. Марков

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: markovan@bk.ru

Аннотация

Цели. Исследовать электропроводящие полимерные композиционные материалы (ЭПКМ) на основе кристаллизующихся полиолефинов и электропроводного технического углерода (ЭТУ) для производства саморегулирующихся нагревателей. Изучить механизм возникновения эффектов положительного и отрицательного температурных коэффициентов (ПТК и ОТК) в процессе нагревания композитов.

Методы. Проведено комплексное исследование структуры и свойств кристаллизующихся ЭПКМ с ЭТУ. Для исследования электрических характеристик композиций были отпрессованы пластины с запрессованными на концах контактными электродами из обезжиренной латунной сетки, моделирующие полимерные нагреватели. Исследование зависимостей электрических характеристик образцов от температуры проводили в модифицированной термокамере прибора FWV 633.10 для определения температуры размягчения Вика. Изменение степени кристалличности исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204F1 Phoenix. Исследование дилатометрических и реологических характеристик образцов проводили на приборе для определения показателя текучести (ИИРТ-АМ).

Результаты. Установлено, что появление у саморегулирующихся нагревателей, изготовленных из кристаллизующихся полиолефиновых композиций с ЭТУ, способности саморегулирования (появления аномально высокого положительного термического коэффициента электрического сопротивления) нельзя объяснить только термическим расширением ЭПКМ. Показано, что в кристаллизующихся полиолефиновых ЭПКМ инверсия термических коэффициентов электрического сопротивления (переход от ПТК к ОТК) связана с изменением агрегатного состояния ЭПКМ и началом его перехода в вязкотекучее состояние. Предложен и обоснован механизм резкого роста электрического сопротивления саморегулирующихся кристаллизующихся полиолефиновых композиций с ЭТУ, учитывающий дополнительное сдвиговое деформационное воздействие на кристаллическую фазу ЭПКМ множества расширяющихся микрообъемов расплава, возникающих на ранних стадиях процесса плавления при минимальном изменении степени кристалличности.

Ключевые слова

электропроводящие полимерные композиты, саморегулирующиеся нагреватели, полиолефины, электропроводный технический углерод, положительный температурный коэффициент электрического сопротивления (ПТК), отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления (ОТК)

Поступила: 16.05.2024
Доработана: 19.06.2024
Принята в печать: 10.09.2024

Для цитирования

Марков А.В., Зверев А.Е., Марков В.А. Особенности изменения термического коэффициента электрического сопротивления при нагревании электропроводящих композиций кристаллизуемых полиолефинов с техническим углеродом. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(5):429–440. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-429-440>

RESEARCH ARTICLE

Features of the change in the thermal coefficient of electrical resistance upon heating electrically conductive composites of crystallizable polyolefins with carbon black

Anatoly V. Markov✉, Alexander E. Zverev, Vasily A. Markov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: markovan@bk.ru

Abstract

Objectives. To investigate electrically conductive polymer composite materials (EPCMs) based on crystallizable polyolefins and electrically conductive carbon black for the production of self-regulating heaters; to study the mechanism of the occurrence of positive and negative temperature coefficients (PTC and NTC) upon heating such composites.

Methods. A comprehensive study of the structure and properties of crystallizable EPCMs with electrically conductive technical carbon was carried out. In order to measure the electrical characteristics of the composites, they were compacted into plates to model polymer heaters. Contact electrodes made of an ungreased brass mesh were embedded in their ends. The temperature dependencies of the electrical characteristics of the samples were investigated in a modified thermal chamber of an FWV 633.10 Vicat softening temperature meter. The change in the degree of crystallinity was analyzed by means of differential scanning calorimetry with a NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix calorimeter. The dilatometric and rheological characteristics of the samples were studied using an IIRT-AM melt flow index tester.

Results. It was determined that the self-regulation ability (an abnormally high positive thermal coefficient of electrical resistance) of self-regulating heaters made of composites of crystallizable polyolefins with electrically conductive technical carbon cannot be explained by the thermal expansion of EPCMs alone. It was shown that in crystallizable polyolefin-based EPCMs, the inversion of the thermal coefficients of electrical resistance (transition from PTC to NTC) is associated with a change in the aggregate state of EPCMs and the beginning of its transition to a viscous-flow state. A mechanism involving a sharp increase in the electrical resistance of self-regulating crystallizable polyolefin-based composite with electrically conductive technical carbon was proposed and substantiated. This mechanism takes into account the additional shear deformation effect produced on the crystalline phase of the EPCM by numerous expanding melt microvolumes formed at the early stages of the melting process with a minimum change in the degree of crystallinity.

Keywords

electrically conductive polymer composites, self-regulating heaters, polyolefins, electrically conductive carbon black, positive temperature coefficient of electrical resistance (PTC), negative temperature coefficient of electrical resistance (NTC)

Submitted: 16.05.2024

Revised: 19.06.2024

Accepted: 10.09.2024

For citation

Markov A.V., Zverev A.E., Markov V.A. Features of the change in the thermal coefficient of electrical resistance upon heating electrically conductive composites of crystallizable polyolefins with carbon black. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):429–440. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-429-440>

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводящие полимерные композиционные материалы (ЭПКМ) с электропроводным техническим углеродом (ЭТУ) в качестве электропроводного наполнителя нашли применение в электропроводных покрытиях, средствах электромагнитного экранирования для защиты от статического электричества, в качестве предохранителей от перегрузок в электросетевом оборудовании, в датчиках температуры и давления [1–7], а также в саморегулирующихся нагревателях [8–12]. Производство последних является актуальным с точки зрения обеспечения безопасности бытовых нагревательных приборов. Саморегуляция мощности нагревателей на основе ЭПКМ связана с появлением у кристаллизующихся полимерных матриц (например, полиолефиновых) эффекта аномально высокого положительного температурного коэффициента электрического сопротивления (ПТК) в температурной области начала их плавления [8–13], в то время как у аморфных ЭПКМ этот эффект практически отсутствует.

Считается, что важным условием для получения ЭПКМ с высокой электропроводностью является равномерное распределения частиц ЭТУ в композите [14, 15]. При этом рост электрического сопротивления при нагревании саморегулирующихся ЭПКМ обычно связывают с увеличением расстояния между частицами и агрегатами ЭТУ в процессе термического расширения при нагревании [16–19]. Однако существуют работы, которые указывают на увеличение электропроводности материалов с неоднородным распределением ЭТУ в кристаллизующейся полимерной фазе, а также в смесях таких полимеров [20–24]. Указанная неоднородность таких ЭПКМ делает систему токопроводящих каналов, сформированную из частиц ЭТУ, менее стабильной при высоких температурах. Эта нестабильность ЭПКМ может приводить к обратимым нарушениям токопроводящих каналов в микрizonaх между плавящимися кристаллическими образованиями [6, 10, 11, 13, 24]. С ростом

температуры увеличивается количество таких зон, электрическое сопротивление нагревателя ускоренно растет, а его мощность резко падает. Цель работы — подтвердить механизм появления в полиолефиновых ЭПКМ эффекта аномально высокого ПТК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали термопластичные полиолефины с различными температурами плавления: стабилизированный кабельный полиэтилен высокой плотности ПЭВП 277-73 (ГОСТ 16338-85¹), полиэтилен низкой плотности ПЭНП 10813-020 (ГОСТ 16337-77²), полипропилен ПП 01050 (ТУ 2211-074-05766563-2015³). В качестве электропроводного наполнителя использовался высокодисперсный ЭТУ марки УМ-76 (ТУ 38-10001-94), предназначенный для использования в ЭПКМ.

Приготовление композиций проводили на лабораторных двухвалковых смесительных вальцах ВК-6 (*Группа компаний «ГРАНАТ»*, Россия) с электрическим обогревом валков при температуре смешения $180 \pm 10^\circ\text{C}$. Порошок УМ-76 добавляли в предварительно подготовленный расплав полиэтилена. После гомогенизации вальцевание продолжали в течение 10 мин. Содержание ЭТУ во всех композициях было одинаковым и составило 20 мас. % (11.7 об. %). Ранее было показано, что это содержание УМ-76 является оптимальным для саморегулирующихся ЭПКМ [9].

Для исследования электрических характеристик композиций из них были отпрессованы образцы под давлением 15.0 МПа при 180°C и охлаждены в пресс-форме до 50°C . Образцы представляли собой пластины длиной $L = 120 \pm 5$ мм, шириной $b = 10 \pm 0.5$ мм и толщиной $\delta = 1.0 \pm 0.05$ мм с запрессованными на концах контактными электродами из обезжиренной латунной сетки Л-80 (ГОСТ 6613-86⁴). Медленное охлаждение гарантировало стабильность структуры свойств образцов. Электрическое сопротивление образцов измеряли с помощью омметра DT9208A (*DELTA Battery*, Китай).

¹ ГОСТ 16338-85. Межгосударственный стандарт. Полиэтилен низкого давления. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2005. [GOST 16338-85. Interstate Standard. Low-pressure polyethylene. Specifications. Moscow: Standartinform; 2005.]

² ГОСТ 16337-77. Межгосударственный стандарт. Полиэтилен высокого давления. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2005. [GOST 16337-77. Interstate Standard. High-pressure polyethylene. Specifications. Moscow: Standartinform; 2005.]

³ ТУ 2211-074-05766563-2015. Бален (полипропилен и сополимеры пропилен). Технические условия. <https://polimermsk.ru/image/catalog/product/passport/TU%202211-074-05766563-2015.pdf>. Дата обращения 22.05.2024 г. [TU 2211-074-05766563-2015. Balene (polypropylene and propylene copolymers). Specifications. <https://polimermsk.ru/image/catalog/product/passport/TU%202211-074-05766563-2015.pdf>. Accessed May 22, 2024.]

⁴ ГОСТ 6613-86. Межгосударственный стандарт. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия. М.: Стандартинформ; 2006. [GOST 6613-86. Interstate Standard. Square meshed woven wire cloths. Specifications. Moscow: Standartinform; 2006.]

Испытания при повышенных температурах проводили в модифицированной термокамере прибора FWV 633.10 (*Zwick Roell*, Германия) для определения температуры размягчения Вика (ГОСТ 15088-2014⁵) при скорости нагревания $\sim 3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температурный коэффициент электрического сопротивления (ТКС) α (K^{-1}) рассчитывали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{\Delta\rho}{\rho_0\Delta T}, \quad (1)$$

где $\Delta\rho$ — изменение удельного объемного электрического сопротивления при изменении температуры на ΔT ($^\circ\text{C}$), ρ_0 — удельное объемное электрическое сопротивление ($\text{Ом}\cdot\text{м}$) при нормальных условиях.

Изменение степени кристалличности исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix (*NETZSCH Group*, Германия) со скоростью нагревания $3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Степень кристалличности ($\alpha_{\text{кр}}$) рассчитывали, используя уравнение (2):

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta H_{\text{кр}}}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — энтальпия плавления кристаллической фазы образца, рассчитанная с учетом массовой доли ЭТУ ($\text{кДж}/\text{моль}$), $\Delta H_{\text{кр}}$ — энтальпия плавления кристаллической фазы полимера ($\text{кДж}/\text{моль}$).

Дилатометрические и реологические исследования композитов проводили с использованием прибора для определения показателя текучести расплава ИИРТ-АМ (*Альтавир*, Россия) (ГОСТ 11645-2021⁶) и известных методик, описанных ранее [23]. Дилатометрические испытания осуществляли путем регистрации изменения высоты цилиндрических образцов (с точностью ± 0.01 мм) в рабочей камере прибора ИИРТ-АМ. Коэффициент объемного теплового расширения β (K^{-1}) рассчитывали по формуле (3):

$$\beta = \frac{\Delta v}{v_0\Delta T}, \quad (3)$$

где Δv (см^3) — произведение величины смещения штока и площади сечения цилиндрической рабочей камеры прибора при изменении температуры в ней на ΔT ($^\circ\text{C}$), v_0 — объем таблетки в см^3 при нормальных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект резкого увеличения электрического сопротивления при повышении температуры является неотъемлемым свойством полимерных саморегулирующихся нагревательных элементов. Особенно ярко данный эффект выражается у кристаллизующихся полиолефинов. Ранее полученные нами [25] зависимости, приведенные на рис. 1, подтверждают это и имеют вид, характерный для саморегулирующихся композиций с ЭТУ.

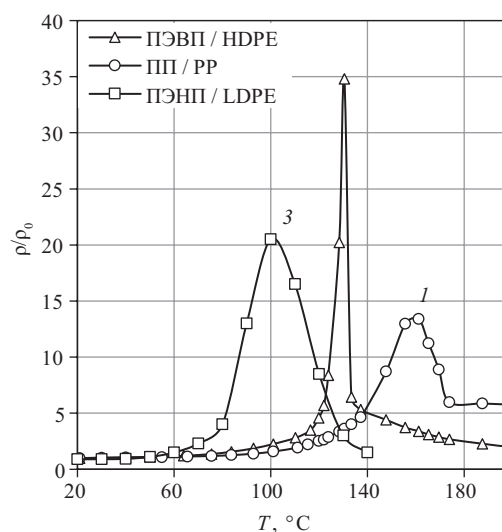


Рис. 1. Влияние температуры T ($^\circ\text{C}$) на приведенные значения удельного объемного электрического сопротивления ρ/ρ_0 ($\text{Ом}\cdot\text{м}/\text{Ом}\cdot\text{м}$) полиолефиновых композиций с ЭТУ:

(1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 1. Effect of temperature T ($^\circ\text{C}$) on the normalized volume electrical resistivity ρ/ρ_0 ($\Omega\cdot\text{m}/\Omega\cdot\text{m}$) of polyolefin composites with electroconductive carbon black (ECB):

(1) polypropylene (PP), (2) high-density polyethylene (HDPE), and (3) low-density polyethylene (LDPE)

Для всех представленных на этом рисунке полиолефинов характерно экстремальное изменение ρ/ρ_0 с повышением температуры. При этом наибольшее значение ρ/ρ_0 при нагревании характерно для ЭПКМ на основе ПЭВП, имеющего степень кристалличности $\alpha_{\text{кр}}$ 70.8% при нормальной температуре. У ПП и ПЭНП степени кристалличности значительно меньше и составляют 48.1% и 41.1% соответственно.

⁵ ГОСТ 15088-2014 (ISO 306:2004). Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика. М.: Стандартинформ; 2014. [GOST 15088-2014 (ISO 306:2004). Interstate Standard. Plastics. Method for determination of Vicat softening temperature of thermoplastics. Moscow: Standartinform; 2014.]

⁶ ГОСТ 11645-2021. Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов. М.: Российский институт стандартизации; 2021. [GOST 11645-2021. Interstate Standard. Plastics. Methods for determination of flow index of thermoplastics melt. Moscow: Russian Institute of Standardization; 2021.]

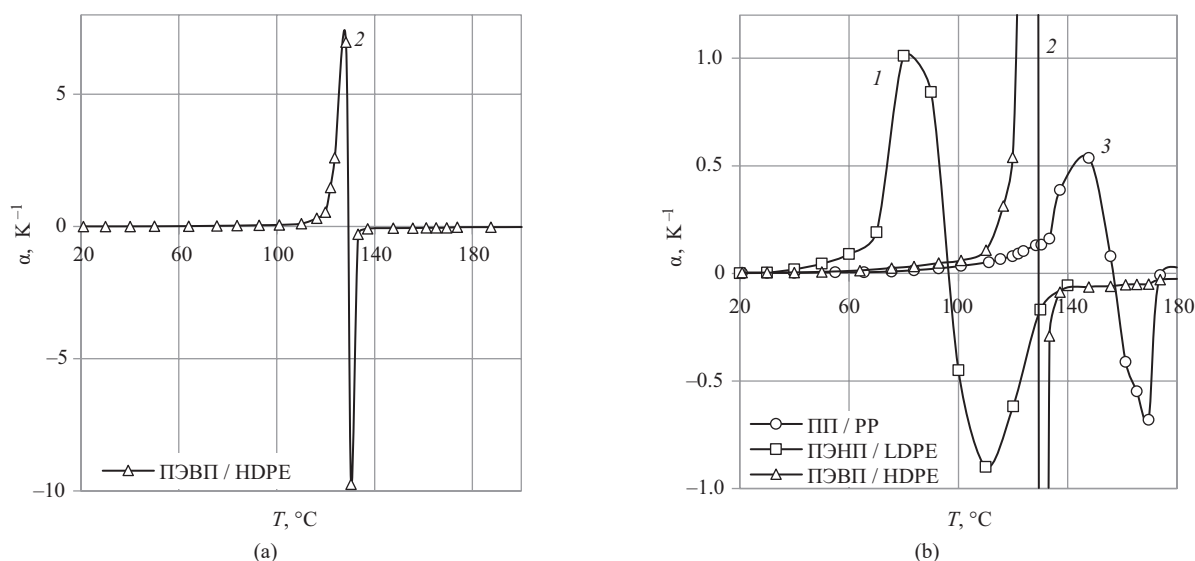


Рис. 2. Влияние температуры T (°C) на величины термических коэффициентов электрического сопротивления α (K⁻¹) полиолефиновых композиций с ЭТУ:
(1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 2. Effect of temperature T (°C) on the thermal coefficients of electrical resistance α (K⁻¹) of polyolefin composites with ECB:
(1) PP, (2) HDPE, and (3) LDPE

На основании результатов наших исследований были рассчитаны ТКС (α , K⁻¹) этих ЭПКМ в широком диапазоне температур (рис. 2). Как видно из рис. 2, температуры минимумов ТКС практически совпадают с температурами, соответствующими максимальным значениям ρ/ρ_0 на рис. 1.

На кривых этих зависимостей можно выделить несколько температурных областей, различных по величине и характеру изменения электрического сопротивления. При невысоких температурах сопротивление растет пропорционально росту температуры. Такое изменение связано с объемным тепловым расширением ЭПКМ и характеризуется величиной температурной зоны ТКС. Величины α в K⁻¹ в этой зоне составили: ПЭНП — 0.0033, ПЭВП — 0.0014, ПП — 0.0024. С приближением температуры к температурным областям плавления полимеров рост сопротивления ускоряется экспоненциально (так называемая температурная зона аномального ПТК). На рис. 2b начало этой зоны для полиэтиленов примерно соответствует температуре 60–70°C (что для ПЭВП проявляется при увеличении рисунка), для полипропилена — 110–120°C. Именно в начале зоны ПТК происходит регулирование мощности саморегулирующихся ЭПКМ, связанное с интенсификацией разрушения токопроводящих каналов ЭТУ в них. Дальнейший рост температуры в области плавления полимера приводит к инверсии изменения электрического сопротивления в точке его максимума и проявлению эффекта ОТК. Температурная зона ОТК заканчивается при полном расплавлении полимера

и переходом ЭПКМ в температурную зону объемного теплового расширения расплава. Изменение электрического сопротивления в этой зоне пропорционально изменению температуры и характеризуется величиной зоны ТКС расплава. Из этого следует, что интересующие нас температурные зоны ПТК и ОТК связаны с различными стадиями плавления полимерной матрицы ЭПКМ. Именно ее постепенное плавление вызывает резкое (экстремальное) изменение электрического сопротивления. Важно отметить, что только в температурных зонах ТКС расплава объемное тепловое расширение можно считать основным механизмом влияния температуры на величину электрического сопротивления ЭПКМ. При переходе из температурной зоны ПТК в зону ОТК полимер продолжает постепенно расширяться, т.к. плавление полиолефиновой матрицы продолжается, и доля более плотной кристаллической фазы продолжает уменьшаться. Это подтверждается результатами dilatометрии и ДСК, приведенными ниже.

Для уточнения механизма возникновения ПТК и ОТК было исследовано влияние температуры на степень кристалличности рассматриваемых ЭПКМ при плавлении. Результаты этих исследований приведены на рис. 3. Были оценены величины степеней кристалличности $\alpha_{кр}$ ЭПКМ при температурах, соответствующих максимальным значениям ρ/ρ_0 , при которых наблюдались инверсионные переходы от ПТК к ОТК. Для этого были рассчитаны термические коэффициенты снижения $\alpha_{кр}$ (рис. 3b), аналогичные термическим коэффициентам α и β .

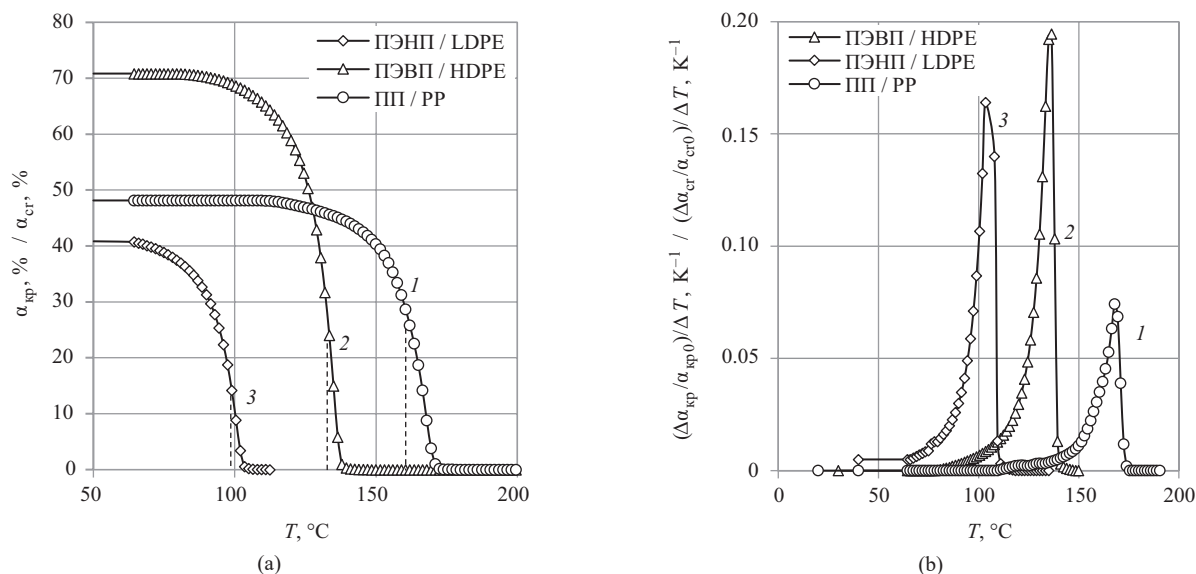


Рис. 3. Влияние температуры T (°C) на величины степеней кристалличности α_{cr} , % (a) и термических коэффициентов изменения α_{cr} , K⁻¹ (b) полиолефиновых композиций с ЭТУ: (1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 3. Effect of temperature T (°C) on (a) the degree of crystallinity α_{cr} (%) and (b) the thermal coefficients of change in α_{cr} (K⁻¹) of polyolefin composites with ECB: (1) PP, (2) HDPE, and (3) LDPE

Эти коэффициенты в отличие от электрических коэффициентов α положительны при всех исследованных температурах. Оказалось, что температуры максимальных значений ρ/ρ_0 и температуры максимумов термических коэффициентов изменения α_{cr} на рис. 3b практически совпадают. На рис. 3a их положение отмечено вертикальными штриховыми отрезками.

У кристаллизующихся полиолефиновых ЭПКМ инверсия изменения термических коэффициентов электрического сопротивления (переход от ПТК к ОТК) происходит при достижении степени кристалличности 20–25%. Следовательно, при степенях кристалличности менее 20% барьерное сопротивление может не появиться, как и в случае аморфных полимеров. Кроме того, это позволяет предположить, что переход от ПТК к ОТК связан с резким изменением агрегатного состояния ЭПКМ и началом его перехода в вязкотекучее состояние в результате фрагментации кристаллической фазы, сформированной на ранней стадии процесса кристаллизации при высоких температурах. Расплав становится непрерывной фазой. С другой стороны, в температурной зоне ПТК в ЭПКМ сохраняется непрерывная кристаллическая фаза с дискретными включениями расплава, образовавшегося из низкоплавких элементов кристаллической фазы, сформированной при низких температурах на поздней стадии процесса кристаллизации на границах

сферолитов. Даже небольшое снижение степени кристалличности в начальной температурной зоне ПТК (при температурах регулирования мощности саморегулирующегося нагревателя) приводит к значимому разрушению токопроводящих ЭТУ-каналов и многократному росту сопротивления ЭПКМ. Это связано с тем, что саморегулирующиеся ЭПКМ реагируют повышением электрического сопротивления не только на термическое, но и на деформационное воздействие [8, 9, 26, 27]. Поэтому причиной значимого роста сопротивления при этих температурах также может являться появление и увеличение объема микровключений расплава в кристаллическом полимере. При этом сдвиговое деформационное воздействие множества таких расширяющихся микрообъемов передается на кристаллическую фазу. Это вызывает дополнительное сдвиговое разрушение токопроводящих каналов ЭТУ в кристаллической фазе и ускоренный рост электрического сопротивления ЭПКМ в температурной зоне ПТК даже при минимальном изменении степени кристалличности.

В температурной зоне ОТК (в непрерывной фазе расплава), несмотря на продолжение теплового объемного расширения ЭПКМ, этот фактор перестает действовать. Такой ПТК механизм подтверждает слабое проявление эффекта ПТК в ЭПКМ на основе аморфных полимеров [25] и его появление в смесях аморфных и кристаллизующихся полимеров [10, 22].

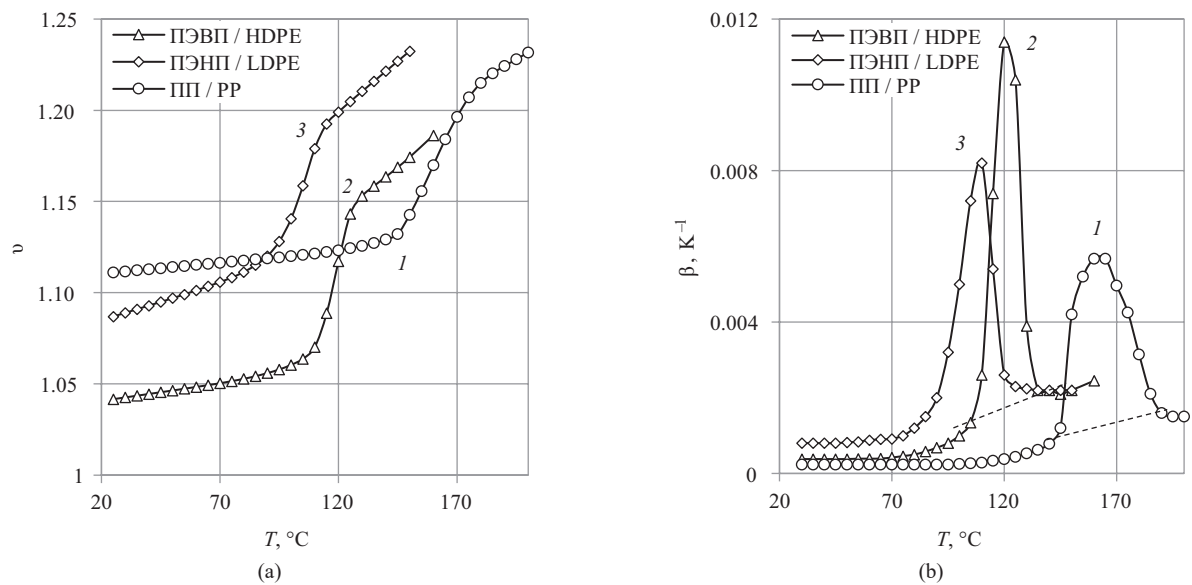


Рис. 4. Влияние температуры T (°C) на изменение удельного объема ν при тепловом расширении (a) и коэффициента объемного термического расширения β , K⁻¹ (b) полиолефиновых композиций с ЭТУ: (1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 4. Effect of temperature T (°C) on the specific volume ν during thermal expansion and (b) the coefficient of volumetric thermal expansion β (K⁻¹) of polyolefin-based composites with ECB: (1) PP, (2) HDPE, and (3) LDPE

Именно этим можно также объяснить стабилизацию эффекта ПТК и отсутствие эффекта ОТК у саморегулирующихся ЭПКМ, подвергнутых радиационному [28–32] или химическому сшиванию [8–11, 33] и лишенных возможности перехода в вязкотекучее состояние.

Для подтверждения предполагаемого механизма были проведены dilatометрические испытания исследуемых ЭПКМ. На рис. 4а приведены зависимости изменения их удельного объема ν от температуры при тепловом расширении ЭПКМ $\nu = V/V_0$, где V_0 и V_T — начальное и текущее значения объемов образца при температуре T .

Естественно, что объем всех ЭПКМ увеличивается во всех описанных выше температурных зонах. На кривых рис. 4а температурные зоны, соответствующие ПТК и ОТК, образуют общую зону плавления с ускоренным плавным ростом объема образцов, разделенную двумя зонами с замедленным ростом ТКС. При этом расчетный коэффициент объемного термического расширения на рис. 4б положителен во всей исследованной температурной области, а температурные зоны ТКС расплава являются продолжением зон ТКС твердых ЭПКМ (штриховая линии на рис. 4б). Температуры максимумов значений ρ/ρ_0 на рис. 1 и температуры максимумов на рис. 4б очень близки по величинам. Однако величины коэффициентов объемного термического расширения β более, чем на порядок

ниже величин термических коэффициентов электрического сопротивления α . Это также указывает на то, что объемное расширение не является единственным механизмом аномально высокого ПТК у ЭПКМ (табл. 1).

Таблица 1. Начальные термические коэффициенты электрического сопротивления α и коэффициенты объемного термического расширения β полиолефиновых ЭПКМ

Table 1. Initial thermal coefficients of electrical resistance α and the coefficients of volumetric thermal expansion β of polyolefin-based electrically conductive polymer composite materials (EPCMs)

Полиолефин Polyolefin	ПЭНП LDPE	ПЭВП HDPE	ПП PP
α_0 , K ⁻¹	0.0033	0.0014	0.0024
β_0 , K ⁻¹	0.000195	0.00038	0.00011

Для уточнения особенностей и механизма изменения электрического сопротивления исследуемых ЭПКМ при нагревании полезно определить энергии активации процесса разрушения токопроводящих каналов, образованных частицами ЭТУ, с использованием уравнения Аррениуса [34]. Для этого следует выбрать электрическую характеристику, изменение которой симбатно связано с этим

разрушением. Изменение электрического сопротивления для этого не подходит, так как с уменьшением «числа» токопроводящих каналов оно растет. Однако если заменить электрическое сопротивление на электропроводность ($\sigma/\sigma_0 = \rho_0/\rho$), эту задачу можно решить, т.к. электропроводность должна уменьшаться пропорционально уменьшению этих каналов. На рис. 5 (кривая 1) представлен график зависимости логарифма удельной электропроводности ЭПКМ на основе ПЭВП от обратной температуры (в аррениусовских координатах: $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(1/T, K^{-1})$).

Энергии активации процессов рассчитываются пропорционально тангенсам углов наклона касательных прямых к экспериментально полученным кривым $\ln(\sigma/\sigma_0) = f(1/T, K^{-1})$. Энергия активации может изменяться на различных участках кривых при изменении механизма процесса разрушения токопроводящих каналов в ЭПКМ.

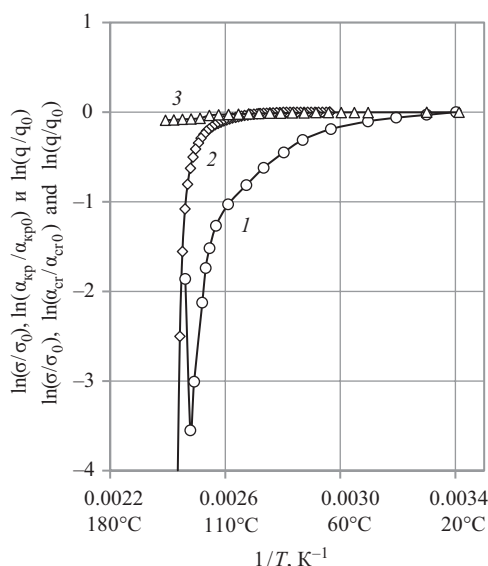


Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей приведенных значений электрической проводимости σ/σ_0 , степени кристалличности $\alpha_{кр}/\alpha_{кр0}$ и плотности q/q_0 композиций ПЭВП с ЭТУ:
(1) $\ln(\sigma/\sigma_0)$, (2) $\ln(\alpha_{кр}/\alpha_{кр0})$, (3) $\ln(q/q_0)$

Fig. 5. Comparison of the temperature dependencies of the normalized values of electrical conductivity σ/σ_0 , degree of crystallinity α_{cr}/α_{cr0} , and density q/q_0 of HDPE-based composites with ECB:
(1) $\ln(\sigma/\sigma_0)$, (2) $\ln(\alpha_{cr}/\alpha_{cr0})$, and (3) $\ln(q/q_0)$

На рис. 5 на кривой зависимости электропроводности от температуры (кривая 1) можно выделить несколько участков с различным наклоном, т.е. температурных зон различными энергиями активации: низкотемпературная зона ТКС твердых ЭПКМ с наименьшим углом наклона участка кривой и зона ПТК с увеличивающимся углом наклона. Не используемая

в расчетах температурная зона ОТК представлена одной точкой.

Малый наклон кривой 1 (низкие значения энергии активации изменения электропроводности $E_{эл}$) в зоне ТКС указывает на то, что механизмом снижения проводимости при этих температурах является тепловое движение молекул, вызывающее термическое объемное расширение материала. Увеличение наклона при температуре выше 60°C (рост $E_{эл}$) подтверждает предположение об изменении механизма разрушения токопроводящих каналов в ЭПКМ в начале температурной зоны ПТК. В зоне ОТК электропроводность начинает расти.

Для сравнения на рис. 5 также приведены обработанные аналогичным образом результаты ДСК (кривая 2) и dilatометрии (кривая 3). Снижение степени кристалличности (кривая 2), связанное с разрушением сферолитов при нагревании, должно приводить к разрушению токопроводящих каналов в ЭПКМ. Однако характер кривой 2 заметно отличается от характера проанализированной ранее кривой 1. Степень кристалличности мало изменяется до достижения 110°C. На ней практически отсутствует температурная зона, соответствующая зоне ПТК на кривой 1, и расчет его энергии активации не представляется возможным.

Результаты dilatометрических испытаний представлены на рис. 5 кривой 3. По аналогии с зависимостью σ/σ_0 от $1/T, K^{-1}$, в качестве dilatометрической характеристики, симбатно изменяющейся с величиной σ/σ_0 , была выбрана обратная удельному объему v величина удельной плотности $q/q_0 = 1/v$. Низкие значения энергии активации (малый наклон линии) указывает на то, что объемное тепловое расширение материала не является основной причиной появления аномально высокого ПТК исследуемых ЭПКМ.

На рис. 6 приведены графики температурных зависимостей σ/σ_0 от $1/T, K^{-1}$, всех исследованных полиолефиновых ЭПКМ. На этом рисунке изображены штриховые линии касательных к экспериментально полученным кривым на интересующих нас участках в начале температурных зон ПТК, ответственных за регулирование мощности нагревателей из ЭПКМ при повышении температуры.

Результаты расчета энергий активации $E_{эл}$ этих процессов, протекающих в этих температурных зонах изменения электрической проводимости, представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены определенные в результате реологических исследований значения энергий активации вязкого течения расплавов ($E_{вт}$).

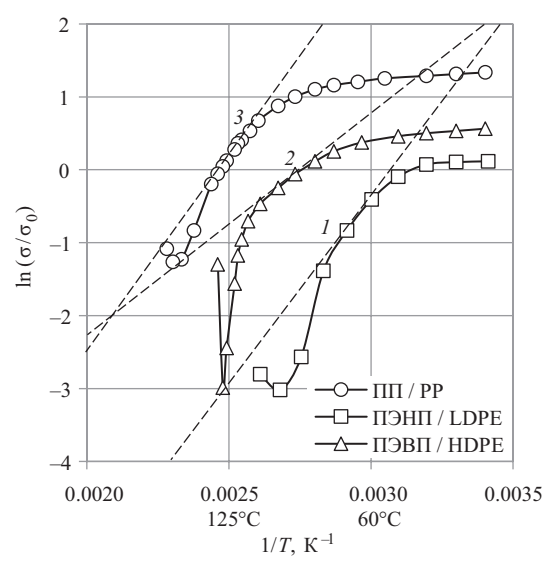


Рис. 6. Влияние температуры ($1/T, K^{-1}$) на величины логарифмов приведенных значений электропроводностей σ/σ_0 полиолефиновых композиций с ЭТУ:
(1) ПП, (2) ПЭВП, (3) ПЭНП

Fig. 6. Effect of temperature ($1/T, K^{-1}$) on the logarithms of the normalized values of electrical conductivity σ/σ_0 of polyolefin-based composites with ECB:
(1) PP, (2) HDPE, and (3) LDPE

Таблица 2. Расчетные энергии активации процесса разрушения токопроводящих каналов в зоне ПТК $E_{эл}$ и вязкого течения расплавов $E_{вт}$ полиолефиновых ЭПКМ

Table 2. Calculated activation energies E_{el} and E_{vf} of destruction of conductive channels in the PTC zone and viscous flow of melts of polyolefin-based EPCMs

Полиолефин Polyolefin	ПЭНП LDPE	ПЭВП HDPE	ПП PP
$E_{эл}, \text{кДж/моль}$ $E_{el}, \text{kJ/mol}$	41.6	29.3	45.1
$E_{вт}, \text{кДж/моль}$ $E_{vf}, \text{kJ/mol}$	45.5	30.5	45.4

Близость значений $E_{эл}$ и $E_{вт}$ можно считать подтверждением предполагаемого влияния сдвигового воздействия на кристаллическую фазу множества расширяющихся микровключений расплава, появляющихся на ранних стадиях плавления полиолефиновых ЭПКМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование структуры и свойств кристаллизующихся полиолефиновых ЭПКМ с ЭТУ. Установлено, что появление у саморегулирующихся нагревателей, изготовленных из кристаллизующихся полиолефиновых композиций с ЭТУ, способности саморегулирования (появления anomalно высокого ПТК) нельзя объяснить только термическим расширением ЭПКМ. Показано, что в кристаллизующихся полиолефиновых ЭПКМ инверсия термических коэффициентов электрического сопротивления (переход от ПТК к ОТК) связана с изменением агрегатного состояния ЭПКМ и началом его перехода в вязкотекучее состояние.

Предложен и обоснован механизм резкого роста электрического сопротивления саморегулирующихся кристаллизующихся полиолефиновых композиций с ЭТУ, учитывающий дополнительное сдвиговое деформационное воздействие на кристаллическую фазу ЭПКМ множества расширяющихся микрообъемов расплава, возникающих на ранних стадиях процесса плавления при минимальном изменении степени кристалличности.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с программой инициативной научно-исследовательской работы 195-ИТХТ.

Acknowledgments

This work was carried out in accordance with the 195-ITKhT Initiative Research Program.

Вклад авторов

- А.В. Марков** — создание концепции исследования, обработка экспериментальных данных.
- А.Е. Зверев** — проведение экспериментальных исследований, обработка экспериментальных данных.
- В.А. Марков** — корректировка концепции исследования.

Authors' contributions

- A.V. Markov** — creation of the concept of the study, processing the experimental data.
- A.E. Zverev** — conducting the experimental studies, processing the experimental data.
- V.A. Markov** — adjustment of the concept of the study.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рагушина М.Д., Евсеева К.А., Калугина Е.В., Ушакова О.Б. Полимерные композиционные материалы с антистатическими и электропроводящими свойствами. *Пластические массы*. 2021;(3–4):6–9. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9>
2. Bregman A., Taub A., Michielssen E. Computational design of composite EMI shields through the control of pore morphology. *MRS Communications*. 2018;8(3):1153–1157. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.171>
3. Chen J., Zhu Y., Huang J., Zhang J., Pan D., Zhou J., Ryu J., Umar A., Guo Z. Advances in Responsively Conductive Polymer Composites and Sensing Applications. *Polym. Rev.* 2021;61(1):157–193. <https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1734818>
4. Chen L., Zhang J. Designs of conductive polymer composites with exceptional reproducibility of positive temperature coefficient effect: A review. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(3):49677. <https://doi.org/10.1002/app.49677>
5. Zhang P., Wang B. Positive temperature coefficient effect and mechanism of compatible LLDPE/HDPE composites doping conductive graphite powders. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018;135(27):46453. <https://doi.org/10.1002/app.46453>
6. Zhang C., Ma C.A., Wang P., Sumita M. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction. *Carbon*. 2005;43(12):2544–2553. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.006>
7. Shen L., Wang F.Q., Yang H., Meng Q.R. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend. *Polym. Test.* 2011;30(4):442–448. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.007>
8. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние деформирования на электрическое сопротивление композитов на основе полиэтилена и технического углерода. *Конструкции из композиционных материалов*. 2013;4:40–44.
9. Марков А.В., Тарасова К.С., Марков В.А. Влияние релаксационных процессов при деформировании на электрическое сопротивление полипропиленовых композитов с техническим углеродом. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(4):345–351. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-345-351>
10. Марков А.В., Гущин В.А., Марков В.А. Термоэлектрические характеристики электропроводящих композитов на основе смесей кристаллизующихся и аморфных полимеров с техническим углеродом. *Пластические массы*. 2019;(1–2):44–47.
11. Марков А.В., Марков В.А., Чижов А.С. Влияние характеристик полиэтилена на термоэлектрические свойства полиэтиленовых композитов с техническим углеродом. *Пластические массы*. 2021;(5–6):18–23. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-18-23>
12. Zeng Y., Lu G., Wang H., Du J., Ying Z., Liu C. Positive temperature coefficient thermistors based on carbon nanotube/polymer composites. *Sci. Rep.* 2014;4(1):6684. <https://doi.org/10.1038/srep06684>
13. Luo S., Wong C.P. Study on effect of carbon black on behavior of conductive polymer composites with positive temperature coefficient. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* 2000;23(1):151–156. <https://doi.org/10.1109/6144.833054>
14. Viguera-Santiago E., Hernández-López S., Camacho-López M., Lara-Sanjuan O. Electric anisotropy in high density polyethylene + carbon black composites induced by mechanical deformation. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009;167(1):012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/167/1/012039>

REFERENCES

1. Ragushina M.D., Evseeva K.A., Kalugina E.V., Ushakova O.B. Polymer composite materials with electrically conductive antistatic properties. *Plasticheskie Massy*. 2021;(3–4):6–9 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-3-4-6-9>
2. Bregman A., Taub A., Michielssen E. Computational design of composite EMI shields through the control of pore morphology. *MRS Communications*. 2018;8(3):1153–1157. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.171>
3. Chen J., Zhu Y., Huang J., Zhang J., Pan D., Zhou J., Ryu J., Umar A., Guo Z. Advances in Responsively Conductive Polymer Composites and Sensing Applications. *Polym. Rev.* 2021;61(1):157–193. <https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1734818>
4. Chen L., Zhang J. Designs of conductive polymer composites with exceptional reproducibility of positive temperature coefficient effect: A review. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021;138(3):49677. <https://doi.org/10.1002/app.49677>
5. Zhang P., Wang B. Positive temperature coefficient effect and mechanism of compatible LLDPE/HDPE composites doping conductive graphite powders. *J. Appl. Polym. Sci.* 2018;135(27):46453. <https://doi.org/10.1002/app.46453>
6. Zhang C., Ma C.A., Wang P., Sumita M. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction. *Carbon*. 2005;43(12):2544–2553. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.006>
7. Shen L., Wang F.Q., Yang H., Meng Q.R. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend. *Polym. Test.* 2011;30(4):442–448. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.007>
8. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V. The effect of deformation on the electrical resistance of composites based on polyethylene and carbon black. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov = Composite Materials Constructions*. 2013;4:40–44 (in Russ.).
9. Markov A.V., Tarasova K.S., Markov V.A. Effect of relaxation processes during deformation on electrical resistivity of carbon black polypropylene composites. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(4):345–351. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-4-345-351>
10. Markov A.V., Gushchin V.A., Markov V.A. Thermoelectric characteristics of electrically conductive composites based on mixtures of crystallizing and amorphous polymers with technical carbon. *Plasticheskie Massy*. 2019;(1–2):44–47 (in Russ.).
11. Markov A.V., Markov V.A., Chizhov A.S. The influence of the characteristics of polyethylene on thermoelectric properties of their composites with black carbon. *Plasticheskie Massy*. 2021;(5–6):18–23 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-18-23>
12. Zeng Y., Lu G., Wang H., Du J., Ying Z., Liu C. Positive temperature coefficient thermistors based on carbon nanotube/polymer composites. *Sci. Rep.* 2014;4(1):6684. <https://doi.org/10.1038/srep06684>
13. Luo S., Wong C.P. Study on effect of carbon black on behavior of conductive polymer composites with positive temperature coefficient. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* 2000;23(1):151–156. <https://doi.org/10.1109/6144.833054>
14. Viguera-Santiago E., Hernández-López S., Camacho-López M., Lara-Sanjuan O. Electric anisotropy in high density polyethylene + carbon black composites induced by mechanical deformation. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2009;167(1):012039. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/167/1/012039>

15. Chen Y., Song Y., Zhou J., Zheng Q. Effect of uniaxial pressure on conduction behavior of carbon black filled poly(methyl vinyl siloxane) composites. *Chinese Sci. Bull.* 2005;50: 101–107. <https://doi.org/10.1007/BF02897510>
16. De Focatiis D.S.A., Hull D., Sánchez-Valencia A. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications. *Plastics, Rubber and Composites.* 2012;41(7):301–309. <https://doi.org/10.1179/1743289812Y.0000000022>
17. Lee G.J., Suh K.D., Im S.S. Study of electrical phenomena in carbon black-filled HDPE composite. *Polym. Eng. Sci.* 1998;38(3):471–477. <https://doi.org/10.1002/pen.10209>
18. Choi H.J., Kim M.S., Ahn D., Yeo S.Y., Lee S. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Sci. Rep.* 2019;9(1):6338. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1>
19. Tang H., Chen X., Luo Y. Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites. *Eur. Polym. J.* 1997;33(8):1383–1386. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00221-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00221-2)
20. Brigandi P.J., Cogen J.M., Pearson R.A. Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites. *Polym. Eng. Sci.* 2014;54(1):1–16. <https://doi.org/10.1002/PEN.23530>
21. Заикин А.Е., Жаринова Е.А., Бикмуллин Р.С. Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз. *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2007;49(3):499–509.
22. Марков А.В., Чижов Д.С. Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(2):60–69. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69>
23. Zhou P., Yu W., Zhou C., Liu F., Hou L., Wang J. Morphology and electrical properties of carbon black filled LLDPE/EMA composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007;103(1):487–492. <https://doi.org/10.1002/app.25020>
24. Bao Y., Xu L., Pang H., Yan D.X., Chen C., Zhang W.Q., Tang J.H., Li Z.M. Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures. *J. Mater. Sci.* 2013;48:4892–4898. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7269-x>
25. Юркин А.А., Харламова К.И., Абрамушкина О.И., Суриков П.В. *Технология переработки пластических масс: учебно-методическое пособие.* М.: РТУ МИРЭА; 2023. 95 с. ISBN 978-5-7339-1995-9
26. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние кристаллизации полимеров на электрическое сопротивление их композиций с техническим углеродом. *Конструкции из композиционных материалов.* 2013;3:35–40.
27. Knite M., Teteris V., Kiploka A., Kaupuzs J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sens. Actuators A: Phys.* 2004;110(1–3): 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2003.08.006>
28. Starý Z., Krüchel J., Schubert D., Münstedt H. Behavior of Conductive Particle Networks in Polymer Melts under Deformation. *AIP Conf. Proc.* 2011;1375:232–239. <https://doi.org/10.1063/1.3604483>
29. Xie H., Dong L., Sun J. Influence of radiation structures on positive-temperature-coefficient and negative-temperature-coefficient effects of irradiated low-density polyethylene/carbon black composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005;95(3): 700–704. <https://doi.org/10.1002/app.21220>
30. Yi X.S., Zhang J.F., Zheng Q., Pan Y. Influence of irradiation conditions on the electrical behavior of polyethylene carbon black conductive composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000;77(3):494–499. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000718\)77:3<494::AID-APP4>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000718)77:3<494::AID-APP4>3.0.CO;2-K)
15. Chen Y., Song Y., Zhou J., Zheng Q. Effect of uniaxial pressure on conduction behavior of carbon black filled poly(methyl vinyl siloxane) composites. *Chinese Sci. Bull.* 2005;50: 101–107. <https://doi.org/10.1007/BF02897510>
16. De Focatiis D.S.A., Hull D., Sánchez-Valencia A. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications. *Plastics, Rubber and Composites.* 2012;41(7):301–309. <https://doi.org/10.1179/1743289812Y.0000000022>
17. Lee G.J., Suh K.D., Im S.S. Study of electrical phenomena in carbon black-filled HDPE composite. *Polym. Eng. Sci.* 1998;38(3):471–477. <https://doi.org/10.1002/pen.10209>
18. Choi H.J., Kim M.S., Ahn D., Yeo S.Y., Lee S. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Sci. Rep.* 2019;9(1):6338. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42495-1>
19. Tang H., Chen X., Luo Y. Studies on the PTC/NTC effect of carbon black filled low density polyethylene composites. *Eur. Polym. J.* 1997;33(8):1383–1386. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00221-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00221-2)
20. Brigandi P.J., Cogen J.M., Pearson R.A. Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites. *Polym. Eng. Sci.* 2014;54(1):1–16. <https://doi.org/10.1002/PEN.23530>
21. Zaikin A.E., Bikhmulin R.S., Zharinova E.A. Specifics of localization of carbon black at the interface between polymeric phases. *Polym. Sci. Ser. A.* 2007;49(3):328–336. <https://doi.org/10.1134/S0965545X07030145>
22. [Original Russian Text: Zaikin A.E., Zharinova E.A., Bikhmulin R.S. Specifics of localization of carbon black at the interface between polymeric phases. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A.* 2007;49(3):499–509 (in Russ.).]
22. Markov A.V., Chizhov A.S. Self-regulating electrically conductive materials based on polyethylene compositions with UHMWPE and carbon black. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(2):60–69. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69>
23. Zhou P., Yu W., Zhou C., Liu F., Hou L., Wang J. Morphology and electrical properties of carbon black filled LLDPE/EMA composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007;103(1):487–492. <https://doi.org/10.1002/app.25020>
24. Bao Y., Xu L., Pang H., Yan D.X., Chen C., Zhang W.Q., Tang J.H., Li Z.M. Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures. *J. Mater. Sci.* 2013;48:4892–4898. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7269-x>
25. Yurkin A.A., Kharlamova K.I., Abramushkina O.I., Surikov P.V. *Tekhnologiya pererabotki plasticheskikh mass (Plastic Processing Technology: educational manual).* Moscow: RTU MIREA; 2023. 95 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7339-1995-9
26. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V. The effect of polymer crystallization on the electrical resistance of their compositions with carbon black. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov = Composite Materials Constructions.* 2013;3:35–40 (in Russ.).
27. Knite M., Teteris V., Kiploka A., Kaupuzs J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials. *Sens. Actuators A: Phys.* 2004;110(1–3): 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2003.08.006>
28. Starý Z., Krüchel J., Schubert D., Münstedt H. Behavior of Conductive Particle Networks in Polymer Melts under Deformation. *AIP Conf. Proc.* 2011;1375:232–239. <https://doi.org/10.1063/1.3604483>
29. Xie H., Dong L., Sun J. Influence of radiation structures on positive-temperature-coefficient and negative-temperature-coefficient effects of irradiated low-density polyethylene/carbon black composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005;95(3): 700–704. <https://doi.org/10.1002/app.21220>

31. Lee G.J., Han M.G., Chung S.Ch., Suh K.D., Im S.S. Effect of crosslinking on the positive temperature coefficient stability of carbon black-filled HDPE/ethylene-ethylacrylate copolymer blend system. *Polym. Eng. Sci.* 2002;42(8):1740–1747. <https://doi.org/10.1002/PEN.11067>
32. Xie H., Deng P., Dong L., Sun J. LDPE/Carbon black conductive composites: Influence of radiation crosslinking on PTC and NTC properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002;85(13):2742–2749. <https://doi.org/10.1002/app.10720>
33. Seo M.K., Rhee K.Y., Park S.J. Influence of electro-beam irradiation on PTC/NTC behaviors of carbon blacks/HDPE conducting polymer composites. *Curr. Appl. Phys.* 2011;11(3):428–433. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.08.013>
34. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Сорокина Е.А. Влияние силанольного сшивания на электрические характеристики и теплостойкость ПЭ композитов с техническим углеродом. *Пластические массы*. 2013;(10):21–24.
30. Yi X.S., Zhang J.F., Zheng Q., Pan Y. Influence of irradiation conditions on the electrical behavior of polyethylene carbon black conductive composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000;77(3):494–499. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000718\)77:3<494::AID-APP4>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000718)77:3<494::AID-APP4>3.0.CO;2-K)
31. Lee G.J., Han M.G., Chung S.Ch., Suh K.D., Im S.S. Effect of crosslinking on the positive temperature coefficient stability of carbon black-filled HDPE/ethylene-ethylacrylate copolymer blend system. *Polym. Eng. Sci.* 2002;42(8):1740–1747. <https://doi.org/10.1002/PEN.11067>
32. Xie H., Deng P., Dong L., Sun J. LDPE/Carbon black conductive composites: Influence of radiation crosslinking on PTC and NTC properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002;85(13):2742–2749. <https://doi.org/10.1002/app.10720>
33. Seo M.K., Rhee K.Y., Park S.J. Influence of electro-beam irradiation on PTC/NTC behaviors of carbon blacks/HDPE conducting polymer composites. *Curr. Appl. Phys.* 2011;11(3):428–433. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.08.013>
34. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V., Sorokina E.A. Effect of silane-crosslinking on electrical properties and heat-resistance of carbon black-filled polyethylene composites. *Plasticheskie Massy*. 2013;(10):21–24 (in Russ.).

Об авторах

Марков Анатолий Викторович, д.т.н., профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: markovan@bk.ru. Scopus Author ID 57222377754, SPIN-код РИНЦ 1127-9590, <https://orcid.org/0000-0001-7952-7419>

Зверев Александр Евгеньевич, аспирант кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: azmonst@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 3609-8535, <https://orcid.org/0009-0004-4418-5825>

Марков Василий Анатольевич, к.т.н., ведущий инженер-программист, ООО «Белл Интегратор Инноваций» (119192, Россия, Москва, Раменский бульвар, д. 1, ИНТЦ МГУ «Воробьевы горы», кластер «Ломоносов»). E-mail: markov.vasily@mail.ru. Scopus Author ID 57189505018, <https://orcid.org/0000-0002-5768-9107>

About the authors

Anatoly V. Markov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: markovan@bk.ru. Scopus Author ID 57222377754, RSCI SPIN-code 1127-9590, <https://orcid.org/0000-0001-7952-7419>

Alexander E. Zverev, Postgraduate Student, Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: azmonst@gmail.com. RSCI SPIN-code 3609-8535, <https://orcid.org/0009-0004-4418-5825>

Vasily A. Markov, Cand. Sci. (Eng.), Lead Software Engineer, Bell Integrator Innovations (1, Ramenskii bul., INTTs MGU Vorob'evy Gory, Lomonosov klaster, Moscow, 119192, Russia). E-mail: markov.vasily@mail.ru. Scopus Author ID 57189505018, <https://orcid.org/0000-0002-5768-9107>

Синтез и переработка полимеров
и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers
and polymeric composites

УДК 678+54.142+532.13+519.242.7

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-441-451>

EDN UQDAWL



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Реологические свойства фосфорсодержащего олигоэфир(мет)акрилата для переработки методом вакуумной инфузии

О.О. Тужиков¹, Л.Ю. Донецкова¹, С.М. Соломахин¹, А.В. Налесная¹, А. Аль-Хамзави²,
Б.А. Бураков¹, С.В. Борисов¹, О.И. Тужиков¹

¹Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

²Университет Аль-Кадисия, Эд-Дивания, 58002 Ирак

✉ Автор для переписки, e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Аннотация

Цели. Для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенным уровнем физико-механических свойств методом безавтоклавной технологии (vacuum assisted resin transfer molding, VaRTM) связующие должны обладать вязкостью до 500 мПа·с. В ряде случаев это приводит к ограничению по применению тех или иных материалов, либо требует использования временных разбавителей, что неразрывно связано с ухудшением других требуемых характеристик композита, например, увеличением горючести. Нами были синтезированы три фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилата PhOEM-1, PhOEM-2, PhOEM-3, обладающих значительными отличиями по характеристикам вязкости в ряду PhOEM-1 << PhOEM-2 << PhOEM-3, при этом полимер на основе PhOEM-1, обладая меньшей вязкостью, характеризуется худшими физико-механическими свойствами. В связи с этим, целью исследования явилось изучение вязкостных характеристик смесей метакрилатных связующих одинаковой природы, разного строения и функциональности путем изучения реологических свойств исходных олигоэфир(мет)акрилатов и их смесей, взятых в различных соотношениях, с применением метода оптимизации составов по симплекс-решетке (плану Шеффе) для получения ПКМ по безавтоклавной (VaRTM) технологии.

Методы. Исследование реологических свойств фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатов и их смесей проводили методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре Brookfield LVDV-II + Pro с использованием шпинделя 27 при скоростях сдвига в диапазоне от 0 до 70 с⁻¹ и температурах от 30 до 70°C. Параллельно проводили реологические исследования на вискозиметре Lamy Rheology GT300 PLUS (GEL TIMER) в том же диапазоне скоростей сдвига и температур.

Результаты. Установлено, что исследуемые объекты, в зависимости от температуры, характеризуются значениями вязкости от 96 до 2137 мПа·с. По характеру вязкого течения фосфорсодержащие олигоэфир(мет)акрилаты и их смеси ведут себя аналогично ньютоновским жидкостям только при определенных скоростях сдвига. Рассчитаны эффективные энергии активации вязкого течения связующих и их смесей, установлено влияние температур на вязкость связующих.

Выводы. Определены особенности и характер кривых течения фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатных связующих одинаковой природы, разного строения и функциональности, а также их смесей. Установлены области оптимальных составов трехкомпонентных смесей фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатов для использования их в технологическом процессе VaRTM при получении ПКМ в диапазоне температур от 30 до 70°C. Определены оптимальные составы и температурные условия для получения ПКМ методом VaRTM, что позволяет получать полимерные изделия сложной геометрической формы и разного размера.

Ключевые слова

реология, полимерные композиционные материалы, VaRTM-технология, фосфорсодержащие олигоэфир(мет)акрилатные связующие, математическое планирование

Поступила: 16.05.2024
Доработана: 17.07.2024
Принята в печать: 10.09.2024

Для цитирования

Тужиков О.О., Донецкова Л.Ю., Соломахин С.М., Налесная А.В., Аль-Хамзави А., Буравов Б.А., Борисов С.В., Тужиков О.И. Реологические свойства фосфорсодержащего олигоэфир(мет)акрилата для переработки методом вакуумной инфузии. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(5):441–451. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-441-451>

RESEARCH ARTICLE

Rheological properties of phosphorus-containing oligoester(meth)acrylate for processing by vacuum infusion

Oleg O. Tuzhikov^{1,✉}, Lyubov Yu. Donetsko¹, Semyon M. Solomakhin¹, Anna V. Nalesnaya¹, Ali Al-Hamzawi², Boris A. Buravov¹, Sergey V. Borisov¹, Oleg I. Tuzhikov¹

¹Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

²Al-Qadisiyah, Al-Diwaniyah, 58002 Iraq

✉ Corresponding author, e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Abstract

Objectives. To obtain polymer composite materials (PCM) with enhanced physicochemical properties using the vacuum assisted resin transfer molding (VaRTM) method, binders must have a viscosity of up to 500 mPa·s. In some cases, this leads to restrictions on the use of certain materials or requires the use of temporary diluents. This is closely related to the deterioration of other required composite characteristics, such as increased flammability. Three phosphorus-containing oligoester(meth)acrylates PhOEM-1, PhOEM-2, and PhOEM-3 were synthesized with significant differences in viscosity characteristics in the series PhOEM-1 << PhOEM-2 << PhOEM-3. The polymer based on PhOEM-1 exhibits inferior physicochemical properties despite having lower viscosity. Hence, the aim of the study was to investigate the viscosity characteristics of mixtures of methacrylate binders of the same nature but different structures and functionalities. This was done by studying the rheological properties of the original oligoester(meth)acrylates and their mixtures taken in various ratios. The method used was to optimize compositions via a simplex lattice (Scheffe's plan), in order to obtain PCM using the VaRTM technology.

Methods. The study of rheological properties of phosphorus-containing oligoester(meth)acrylates and their mixtures was conducted using the method of rotational viscometry on a Brookfield LVDV-II + Pro viscometer with a spindle 27 at different shear rates ranging from 0 to 70 s⁻¹ and temperatures from 30 to 70°C. Rheological studies were also conducted on a Lamy Rheology GT300 PLUS (GEL TIMER) viscometer in the same range of shear rates and temperatures.

Results. It was established that the objects under investigation can be characterized by viscosity values ranging from 96 to 2137 mPa·s depending on the temperature. The nature of the viscous flow of phosphorus-containing oligoester(meth)acrylates and their mixtures is similar to that of Newtonian liquids only at certain shear rates. The effective activation energies of the viscous flow of binders and their mixtures were calculated, and the influence of temperature on the viscosity of binders was determined.

Conclusions. The study identified the features and nature of the flow curves of phosphorus-containing oligoester(meth)acrylate binders of the same nature but different structures and functionalities, as well as of their mixtures. The optimal composition ranges of three-component mixtures of phosphorus-containing oligoester(meth)acrylates for use in the VaRTM technological process in producing polymer composite materials within the temperature range of 30 to 70°C were defined. The optimal compositions and temperature conditions for obtaining polymer composite materials using the VaRTM technology were also identified. This enables the production of polymer products with complex geometric shapes and varying sizes.

Keywords

rheology, polymer composite materials, VaRTM technology, phosphorus-containing binders, mathematical planning

Submitted: 16.05.2024

Revised: 17.07.2024

Accepted: 10.09.2024

For citation

Tuzhikov O.O., Donetsko¹ L.Yu., Solomakhin S.M., Nalesnaya A.V., Al-Hamzawi A., Buravov B.A., Borisov S.V., Tuzhikov O.I. Rheological properties of phosphorus-containing oligoester(meth)acrylate for processing by vacuum infusion. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):441–451. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-441-451>

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие рынок полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе реактопластов стремительно растет за счет уникальных свойств полученных полимеров: устойчивости к износу и к воздействию химических реагентов, в том числе в широком диапазоне температур, и возможности переработки материала с помощью современных энергосберегающих и экологических методов, таких как безавтоклавное формование (VaRTM — Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) [1–3].

Кроме широкого выбора связующих для получения ПКМ, развиваются и методы их переработки. Примерами могут быть ручная выкладка, напыление, инъекционное и автоклавное формование. Как правило, вышеперечисленные способы получения ПКМ являются сравнительно дорогостоящими процессами, требующими одновременно повышения технологичности и уменьшения себестоимости продукции¹ [4, 5].

Одной из перспективных с точки зрения затратности и технологичности, является сравнительно новая безавтоклавная технология — вакуумно-инфузионный метод VaRTM [6, 7]. Однако при производстве композитов таким способом одной из важнейших технологических характеристик, ограничивающих использование связующего, является его вязкость. Авторами [8–11], было установлено, что оптимальная вязкость связующего для вакуумной инфузии не должна превышать 500 мПа·с.

Ранее коллегами был синтезирован и запатентован фосфорсодержащий трехфункциональный олигоэфир(мет)акрилат (PhOEM-1) [12]. Позже нами были получены и запатентованы тетрафункциональные олигоэфир(мет)акрилаты, содержащие в составе спейсеры (PhOEM-2, PhOEM-3) [13, 14]. Все рассматриваемые олигоэфир(мет)акрилаты способны к отверждению в присутствии пероксидного инициатора, при этом обладают различными уровнями начальной вязкости и других физико-механических свойств. Синтезированные тетрафункциональные эфир(мет)акрилаты, в отличие от трехфункциональных, характеризуются относительно высокими значениями вязкости при температурах до 40°C, ограничивающих их использование в стандартных производственных условиях. Указанные выше соединения были выбраны нами для изучения реологических свойств их смесей в температурном диапазоне 30–70°C.

Учитывая вышесказанное, целью работы являлось исследование особенностей кривых течения

фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатов и их смесей при температурах 30–70°C для определения оптимальных составов трехкомпонентных смесей, удовлетворяющих процессам получения ПКМ методом VaRTM.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны фосфорсодержащие способные к полимеризации олигоэфир(мет)акрилаты (PhOEM), обладающие различной молекулярной массой и относительной неопределенностью, содержащие в структуре спейсер и без спейсера.

Синтез соединений проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [15].

Исследование реологических свойств связующих и их смесей проводили методом ротационной вискозиметрии. Для этого использовали вискозиметр Brookfield LVDV-II + Pro шпиндель 27 (*Brookfield*, США) и вискозиметр Lamy Rheology GT300 PLUS (GEL TIMER) (*Lamy Rheology*, Франция). Результаты, полученные на вискозиметре Lamy Rheology GT300 PLUS (GEL TIMER), показали аналогичные тенденции в изменении свойств связующих.

Для определения области оптимальных составов олигоэфир(мет)акрилатов использовали программу STATISTICA (*StatSoft*, Россия), в которой реализуется графически ориентированный подход к анализу экспериментальных данных [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исследованных соединений, синтезированных в соответствии с работой [15], представлены на рис. 1–3.

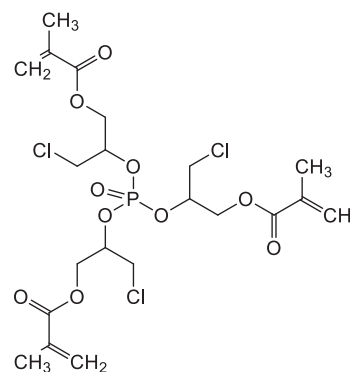


Рис. 1. Структура PhOEM-1

Fig. 1. Structure of PhOEM-1

¹ Вешкин Е.А. Технологии безавтоклавного формования низкопористых полимерных композиционных материалов и крупногабаритных конструкций из них: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ; 2016. 146 с. [Veshkin EA. Technologies of non-autoclave molding of low-porous polymer composite materials and large-sized structures made from them. Diss. Cand. Sci. (Eng.). Moscow: VIAM; 2016. 146 p. (in Russ.).]

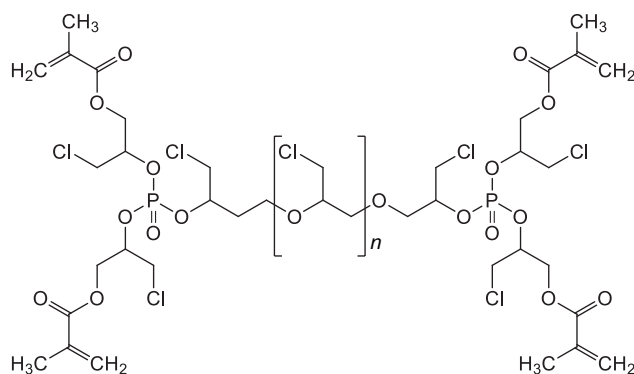


Fig. 2. Structure of PhOEM-2

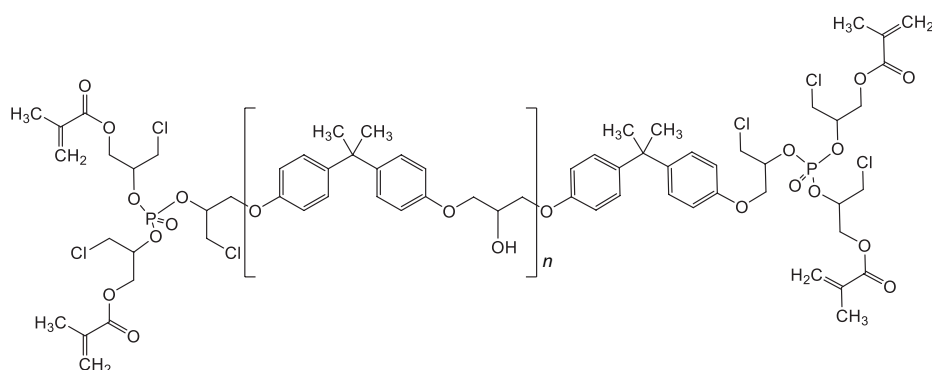


Fig. 3. Structure of PhOEM-3

Вязкость синтезированных соединений исследовали при различных скоростях сдвига и температурах. Результаты исследований реологических свойств в виде кривых течения представлены на рис. 5–7.

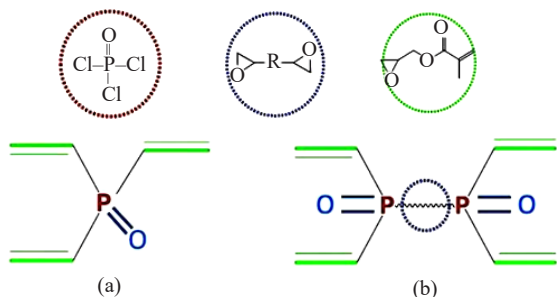


Fig. 4. Generalized structural chemical formulas of PhOEMs and of the starting reagents for their production: (a) PhOEM-1 (without spacer); (b) PhOEM-2 and PhOEM-3, with the different spacer structure

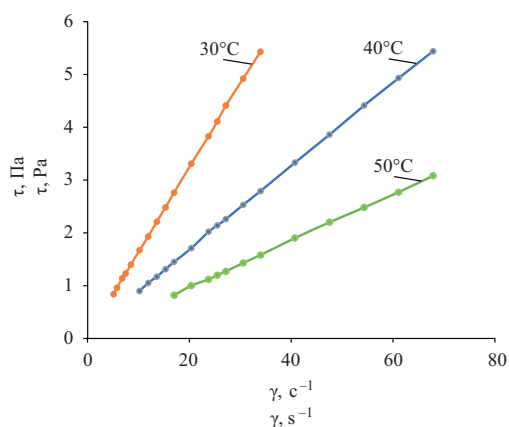


Fig. 5. Share rate versus shear stress for PhOEM-1 depending on temperature: τ is shear stress, Pa; $\dot{\gamma}$ is shear rate, s^{-1}

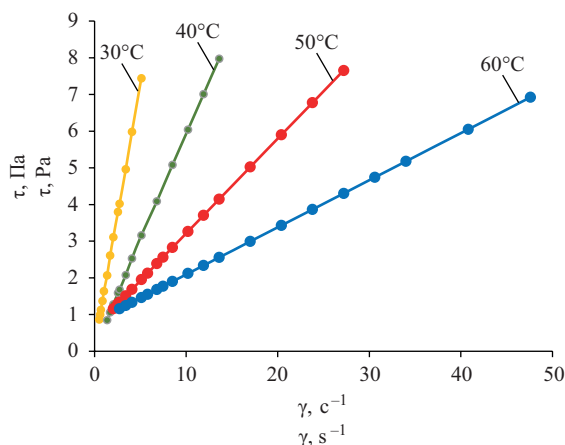


Рис. 6. Кривые течения PhOEM-2 в зависимости от температуры: τ — напряжение сдвига, Па, γ — скорость сдвига, с^{-1}

Fig. 6. Share rate versus shear stress for PhOEM-2 depending on temperature: τ is shear stress, Pa, γ is shear rate, s^{-1}

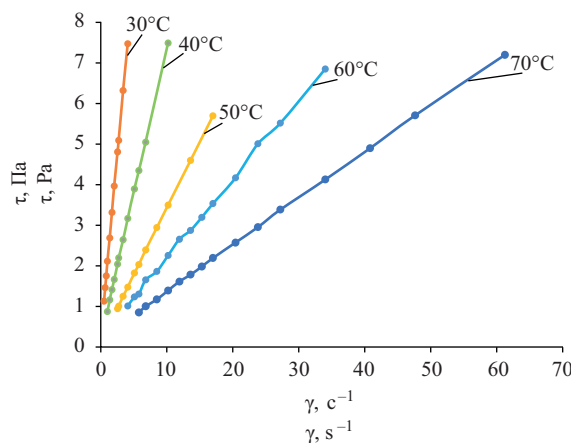


Рис. 7. Кривые течения PhOEM-3 в зависимости от температуры: τ — напряжение сдвига, Па, γ — скорость сдвига, с^{-1}

Fig. 7. Share rate versus shear stress for PhOEM-3 depending on temperature: τ is shear stress, Pa, γ is shear rate, s^{-1}

Исследование реологических особенностей PhOEM-1 ограничено температурным диапазоном 30–50°C в связи с недостаточной чувствительностью прибора и низкой вязкостью олигомера при этих температурах. В этом случае разработчиком прибора рекомендовано использовать шпиндель другого размера. Однако измерения вязкости жидкости с использованием различных геометрических размеров шпинделя не рекомендованы при проведении сравнительных исследований.

Для сопоставления вязкостных свойств исследуемых олигомеров использовали диапазон скоростей сдвига, при которых жидкости вели себя аналогично ньютоновским. С повышением температуры исследование продолжали при больших скоростях сдвига, обеспечивая заданные условия.

На основании полученных результатов были рассчитаны эффективные энергии активации вязкого течения исследуемых объектов с использованием уравнения (1) [17].

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{\eta_2}{\eta_1}, \quad (1)$$

где E_a — эффективная энергия активации вязкого течения, Дж/моль; R — газовая постоянная, Дж/(К·моль); T_i — температура испытания, К; η_i — вязкость, мПа·с.

Полученные результаты представлены на рис. 8.

Из представленных данных видно, что эффективная энергия активации вязкого течения зависит от структуры соединения (рис. 4) и присутствия в нем спейсеров различного строения, что необходимо

учитывать при разработке процесса получения ПКМ по VaRTM-технологии.

С целью подбора оптимальных составов смесей олигоэфир(мет)акрилатов, обеспечивающих необходимые условия технологических критериев для вакуумной инфузии, исследования проводили с применением метода математического планирования эксперимента по симплекс-решетке (плану Шеффе) с построением полиномиальной модели четвертого порядка [18]. Суть метода состоит в построении регрессионной зависимости свойств смеси от содержания компонентов. Использование данного метода позволяет установить зависимость свойств связующих от их состава [19, 20].

Исследуемая область системы PhOEM-1, PhOEM-2, PhOEM-3 включает массовые доли от 0 до 1. Область исследования представлена в виде равностороннего концентрационного треугольника Гиббса. На рис. 9 представлено положение экспериментальных точек

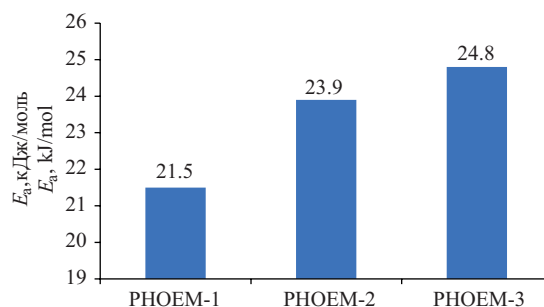


Рис. 8. Эффективная энергия активации вязкого течения для PhOEM-1, PhOEM-2, PhOEM-3

Fig. 8. Flow activation energy in PhOEM-1, PhOEM-2, PhOEM-3

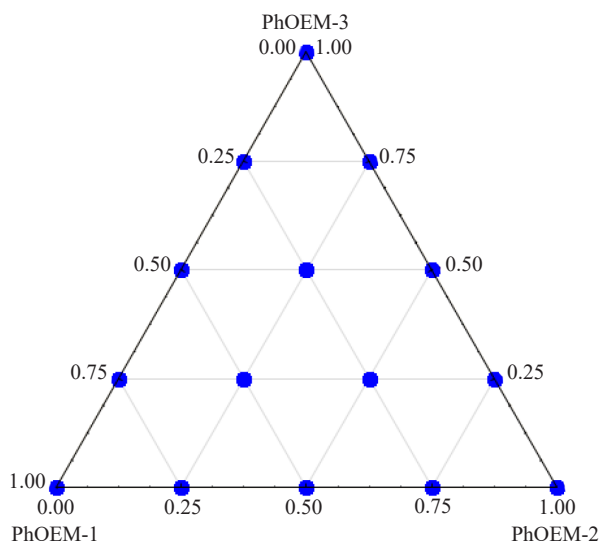


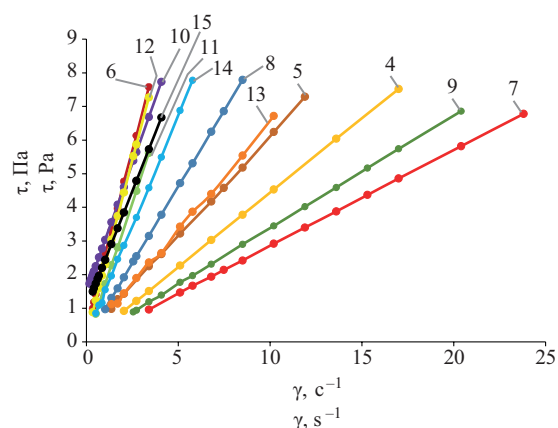
Рис. 9. Концентрационный треугольник Гиббса

Fig. 9. Gibbs triangle showing concentration

составов, т.е. точек количественных соотношений дозировок исследуемых соединений, которые ложатся в основу таблицы матрицы планирования эксперимента.

На рис. 10 представлены результаты исследований реологических свойств смесей связующих в соответствии с математическим планированием по плану Шеффе (см. таблицу) в виде кривых течения. Как и в выше описанном исследовании, были выбраны области вязкого течения, при которых смеси вели себя аналогично ньютоновским жидкостям.

Из представленных на рис. 10 реологических зависимостей видно, что смеси ведут себя аналогично

Рис. 10. Кривые течения для смесей связующих при 30°C: τ — напряжение сдвига, Па; γ — скорость сдвига, с^{-1} Fig. 10. Share rate versus shear stress for mixtures at a temperature 30°C: τ is shear stress, Pa; γ is shear rate, s^{-1}

ньютоновским жидкостям [21] и удовлетворительно описываются уравнением (2).

$$\tau = \eta \cdot \gamma, \quad (2)$$

где η — динамическая вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$; τ — напряжение сдвига, Па; γ — скорость сдвига, с^{-1} .

Используя полученные результаты, были рассчитаны значения эффективной энергии активации вязкого течения для смесей олигомеров.

Соотношение компонентов, значения вязкости при температурах 30–70°C и значения эффективной энергии активации вязкого течения исследуемых смесей представлены в таблице.

Таблица. Матрица планирования и соответствующие ей вязкости и энергия активации вязкого течения (10 об/с)

Table. Planning matrix and corresponding viscosities and activation energy of viscous flow (10 rpm)

Номер состава Composition number	PhOEM			Вязкость, мПа·с Viscosity, mPa·s					E_a , кДж/моль E_a , kJ/mol
	1	2	3	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	
1	1	0	0	162	89	48	—	—	21.5
2	0	1	0	1460	612	434	401	373	23.9
3	0	0	1	1856	776	368	248	155	24.4
4	0.5	0.5	0	445	232	127	66	-	23.2
5	0.5	0	0.5	661	408	220	124	94	20.3
6	0	0.5	0.5	2231	1035	530	304	178	24.2
7	0.75	0.25	0	284	150	96	56	34	19.7
8	0.25	0.75	0	926	436	239	124	71	24.4
9	0.75	0	0.25	349	202	131	89	67	16.6
10	0.25	0	0.75	1987	984	661	506	363	16.6
11	0	0.75	0.25	1652	764	361	195	129	25.9
12	0	0.25	0.75	2137	932	438	255	148	25.8
13	0.5	0.25	0.25	694	347	195	114	74	21.9
14	0.25	0.5	0.25	1347	668	328	192	102	23.7
15	0.25	0.25	0.5	1699	905	530	312	227	20.6

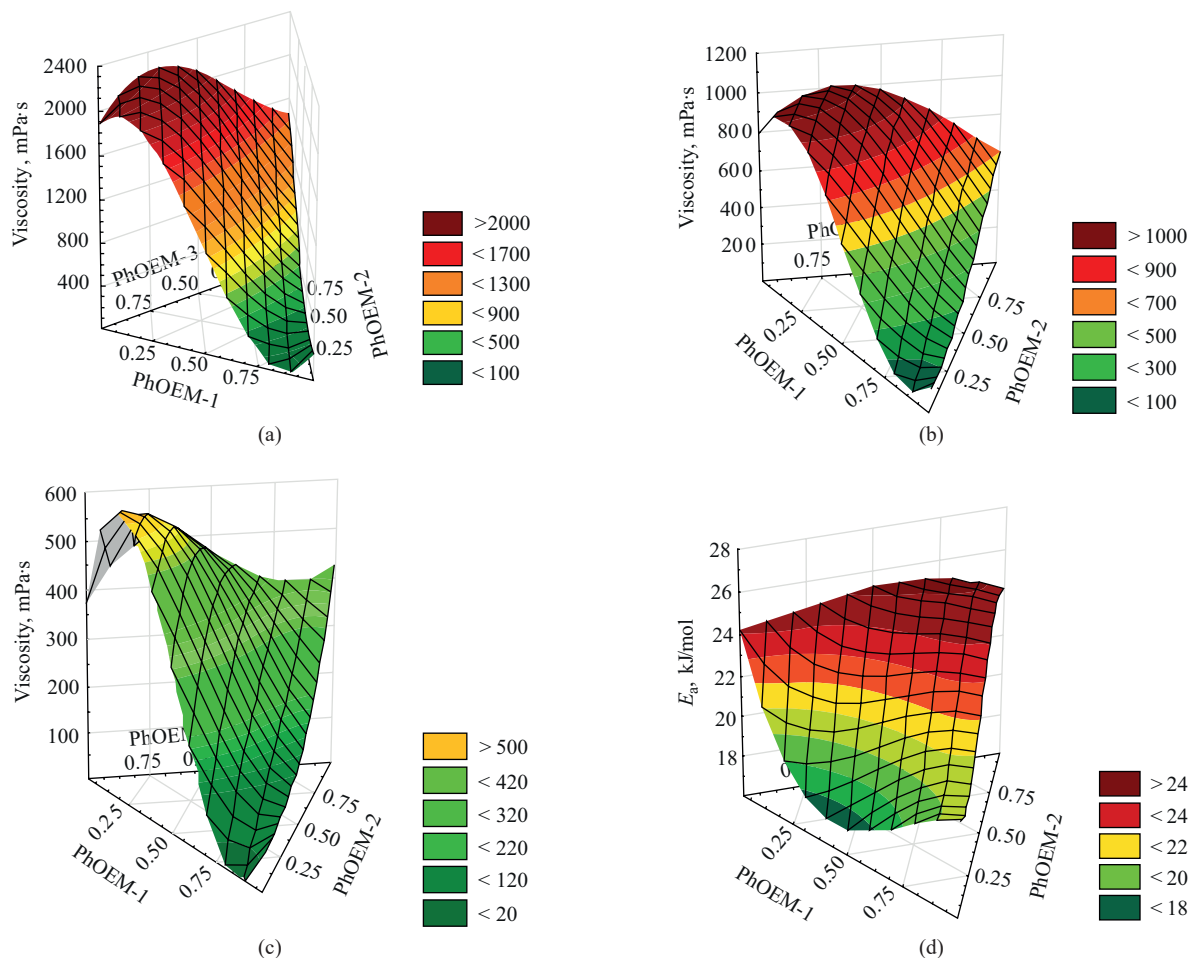


Рис. 11. Диаграммы «состав–свойство» смесей при температурах: (a) 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C, (d) эффективная E_a , кДж/моль

Fig. 11. Composition–property diagrams of mixtures at temperatures: (a) 30°C, (b) 40°C, (c) 50°C, (d) effective E_a , kJ/mol

Для определения области оптимальных составов олигоэфир(мет)акрилатов графическим методом использовали программу STATISTICA, в которой реализуется графически-ориентированный подход к анализу экспериментальных данных. Диаграммы характера изменения свойств от состава фосфорсодержащих связующих представлены на рис. 11.

Из рис. 11 видно, что при температурах 30 и 40°C существуют области значений вязкости, ниже которых соотношение компонентов смеси являются оптимальными. Заметим, что при температурах выше 50°C, исходные связующие и их смеси удовлетворяют требованиям для переработки полимерных материалов методом VaRTM-технологией, т.к. значения их вязкости не превышают 500 мПа·с.

Минимальным значением эффективной энергии активации вязкого течения обладает смесь PhOEM-1 : PhOEM-3 = 1 : 1. Введение в эту смесь PhOEM-2 приводит к увеличению эффективной

энергии активации вязкого течения. Вероятно, это определяется межмолекулярным взаимодействием олигомеров и их термодинамической совместимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы особенности кривых течения фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатов и их смесей, определены области оптимальных составов трехкомпонентных смесей для использования их в технологическом процессе VaRTM получения ПКМ при температурах от 30 до 70°C.

Различия в полученных кривых течения метакрилатов определяются молекулярной массой соединений и их строением, а также присутствием в структуре того или иного спейсера. Кривые течения принимают линейный вид при некоторых значениях скоростей сдвига, выше которых, в пределах

исследованного диапазона скоростей, поведение исследуемых жидкостей аналогично ньютоновской жидкости.

Соединения со спейсером (PhOEM-2, PhOEM-3) характеризуются значительно большими значениями вязкости 1460 и 1856 мПа·с при 30°C, что в два и более раз превышает вязкость PhOEM-1 (162 мПа·с). Та же тенденция остается и при больших температурах.

Установлено, что при температурах выше 50°C вязкость как исходных компонентов, так и их смесей в любом соотношении удовлетворяют условиям VaRTM-технологии для получения ПКМ с повышенными физико-механическими свойствами.

Совместным использованием диаграмм «состав–вязкость» и «состав–энергия активации» можно определить область оптимальных технологических условий (температура, разность давлений) получения ПКМ методом вакуумной инфузии.

Благодарности

Работа проводилась по теме Министерства образования и науки Российской Федерации «Разработка новых полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов со специальными свойствами для перспективных автономных и беспилотных аппаратов» (FZUS-2024-0001).

Acknowledgments

Financial support was provided by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (No. FZUS-2024-0001, “Development of new polymer, composite, and hybrid functional materials with special properties for advanced autonomous and unmanned vehicles”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования. *Авиационные материалы и технологии*. 2021;1(62):22–33. <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33>
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». *Авиационные материалы и технологии*. 2015;1(34): 3–33. <http://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
3. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Шарова И.А., Баторова Ю.А. Перспективные полимерные материалы для конструкционных композиционных изделий с энергоэффективным режимом формования. *Пластические массы*. 2020;3–4:52–54. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-52-54>

Вклад авторов

О.О. Тужиков — идея исследования, консультация по вопросам проведения экспериментов, написание текста статьи.

Л.Ю. Донецкова — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

С.М. Соломахин — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

А.В. Налесная — анализ литературы, формализация списка литературы.

А. Аль-Хамзави — консультация по вопросам проведения экспериментов.

Б.А. Буравов — обработка экспериментальных данных, написание текста статьи.

С.В. Борисов — консультирование по реологическим свойствам связующих.

О.И. Тужиков — консультация по вопросам химии фосфорсодержащих соединений, а также планирования, методологии и реализации исследования.

Authors' contributions

O.O. Tuzhikov — research idea, consultation on experimental procedures, writing the article.

L.Yu. Donetskova — experiment execution, data analysis, data processing.

S.M. Solomakhin — experiment execution, data analysis, data processing.

A.V. Nalesnaya — literature analysis, formalization of the reference list.

A. Al-Hamzawi — consultation on experimental procedures.

B.A. Buravov — experimental data processing, writing the article.

S.V. Borisov — consultation on rheological properties of binders.

O.I. Tuzhikov — consultation on chemistry of phosphorus-containing compounds, as well as on planning, methodology, and implementation of research.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Tkachuk A.I., Donetskii K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2021;1(62):22–33 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33>
2. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE “VIAM” SSC RF on realization of “Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period until 2030.” *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2015;1(34):3–33 (in Russ.). <http://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>
3. Kogan D.I., Chursova L.V., Panina N.N., et al. Advanced polymer materials with energy-efficient molding mode for structural composite products. *Plasticheskie Massy*. 2020;3–4: 52–54 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-52-54>

- Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формирования ПКМ. *Труды ВИАМ*. 2014;4:6. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6>
- Michels J., Widmann R., Czaderski C., Allahvirdizadeh R., Motavalli M. Glass transition evaluation of commercially available epoxy resins used for civil engineering applications. *Compos. Part B: Eng.* 2015;77:484–493. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.053>
- Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии. *Авиационные материалы и технологии*. 2014;1(30):39–41. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-1-39-41>
- Сакошев З.Г., Блазнов А.Н., Сакошев Е.Г., Задворных Г.С. Исследование реологических свойств связующих на основе эпоксидной смолы и отвердителей ХТ-152Б, ИМТГФА и Этал-450. В сб.: *Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: Материалы XV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием*. Бийск: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова; 2022. Р. 234–237.
- Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ. *Авиационные материалы и технологии*. 2011;2(19):38–42.
- Саяпин С.Н. Новый подход к технологии изготовления длинномерных полых изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*. 2022;11(752):38–46. <https://doi.org/10.18698/0536-1044-2022-11-38-46>
- Донецкий К.И., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). Часть 1. *Труды ВИАМ*. 2022;6(112):58–67. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-6-58-67>
- Хрульков А.В., Донецкий К.И., Усачева М.Н., Горнянский А.Н. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). Часть 2. *Труды ВИАМ*. 2022;7(113):50–62. <https://doi.org/10.18577/2307-2022-0-7-50-62>
- Новаков И.А., Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Кострюкова Ю.В. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов: пат. 2447079 РФ. Заявка № 2011100594/04; заявл. 11.01.2011; опубл. 10.04.2012.
- Тужиков О.И., Тужиков О.О., Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Солодовникова К.В., Хохлова Т.В., Сидоренко Н.В., Аль-Хамзави А.Х.Д. Применение олигоэфиракрилата (((4-((1-(2-((bis((1-галоген-3-(мет-акрилоилокси)-пропан-2-илокси)фосфин)окси)-3-галогенпропокси)3-хлорпропан-2-илокси)-1-галоген-бутан-2-илокси)фосфиндиил) бис(окси))бис(3-галоген-пропан-2,1-диил)бис(2-метакрилата) в качестве мономера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью: пат. 2712107 РФ. Заявка № 2019125870; заявл. 16.08.2019; опубл. 24.01.2020.
- Тужиков О.И., Тужиков О.О., Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Солодовникова К.В., Хохлова Т.В., Сидоренко Н.В., Аль-Хамзави А.Х.Д. Применение олигоэфиракрилата (((((((((2-гидрокси-пропан-1,3-диил) бис(окси)) бис(4,1-фенилен)) бис(пропан-2,2-диил)) бис(4,1-фенилен)) бис(окси)) бис(1-галогенпропан-3,2-диил)) бис(окси)) бис(фосфинтриил)тетракис(окси)) тетракис(3-галогенпропан-2,1-диил)тетракис(2-метилакрилата) в качестве мономера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью: пат. 2712116 РФ. Заявка № 2019126186; заявл. 20.08.2019; опубл. 24.01.2020.
- Postnova M.V., Postnov V.I. Development experience out-of-autoclave methods of formation PCM. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2014;4:6 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6>
- Michels J., Widmann R., Czaderski C., Allahvirdizadeh R., Motavalli M. Glass transition evaluation of commercially available epoxy resins used for civil engineering applications. *Compos. Part B: Eng.* 2015;77:484–493. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.053>
- Merkulova Yu.I., Mukhametov R.R. Development of a low-viscosity epoxy binder for processing by vacuum infusion. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2014;1(30):39–41 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2014-0-1-39-41>
- Sakoshev Z.G., Blaznov A.N., Sakoshev E.G., Zadvornyykh G.S. Investigation of rheological properties of binders based on epoxy resin and hardeners HT-152B, IMTHFA, and Etal-450. In: *Technologies and Equipment of the Chemical, Biotechnological, and Food Industries: Materials of the 15th All-Russian Scientific and Practical Conference of Students, Graduate Students, and Young Scientists with International Participation*. Biisk: Altai State Technical University; 2022. P. 234–237 (in Russ.).
- Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. New polymer binders for promising methods for the production of structural fibrous PCM. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii = Aviation Materials and Technologies*. 2011;2(19):38–42 (in Russ.).
- Sayapin S.N. New Approach to the Manufacturing Technology of Long Hollow Products Made of Fibrous Polymer Composite Materials. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Mashinostroyeniye = BMSTU Journal of Mechanical Engineering*. 2022;11(752):38–46 (in Russ.). <https://doi.org/10.18698/0536-1044-2022-11-38-46>
- Donetskiy K.I., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. Infusion methods for the manufacture of polymer composite materials (Review). Part 1. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2022;6(112):58–67 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-6-58-67>
- Khrulkov A.V., Donetskiy K.I., Usacheva M.N., Goryansky A.N. Infusion methods for the manufacture of polymer composite materials (Review). Part 2. *Trudy VIAM = Proceedings of VIAM*. 2022;7(113):50–62 (in Russ.). <https://doi.org/10.18577/2307-2022-0-7-50-62>
- Novakov I.A., Bakhtina G.D., Kochnov A.B., Kostriukova Yu.V. Method of Producing Phosphorus-and-Chlorine-Containing Methacrylates: RF Pat. 2447079 C1. Publ. 10.04.2012 (in Russ.).
- Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O., Buravov B.A., et al. Use of Oligoether Acrylate of (((4-((1-(2-((bis((1-Chloro-3-(Methacryloyloxy)propan-2-yl)oxy)phosphine)-oxy)-3-Chlorophenoxy)-3-Chloropropan-2-yl)oxy)-1-Chlorobutan-2-yl)oxy)phosphindiy)bis(oxi))bis(3-chloropropan-2,1-diyl)-bis(2-methacrylate) as a Monomer for Producing Thermo- and Heat-Resistant Polymers with Low Inflammability: RF Pat. 2712107. Publ. 24.01.2020 (in Russ.).
- Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O., Buravov B.A., et al. Use of Oligoether Acrylate of (((((((((2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(oxi))bis(4,1-phenylene))bis(propan-2,2-diyl))-bis(4,1-phenylene))bis(hydroxy))-bis(1-chloropropane-3,2-diyl)bis(oxi))-bis(phosphintriyl)tetakis(oxi))-tetakis(3-chloropropane-2,1-diyl)tetakis(2-methylacrylate) as a Monomer for Obtaining Thermo- and Heat-Resistant Polymers with Low Inflammability: RF Pat. 2712116. Publ. 24.01.2020.

15. Буравов Б.А., Аль-Хамзави А., Бочкарев Е.С., Гричишкина Н.Х., Борисов С.В., Сидоренко Н.В., Тузиков О.И., Тузиков О.О. Синтез новых фотоотверждаемых фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов со спейсером в структуре. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(5):410–426. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-410-426>
16. Кочетыгов А.А. *Анализ данных с использованием системы STATISTICA*: учебное пособие. Тула: ТулГУ; 2023. 324 с. ISBN 975-5-7679-5255-7
17. Полежаева Н.И. Разработка органического связующего для паяльных паст со строго заданными реологическими характеристиками. *Решетневские чтения*. 2018;1:619–620.
18. Короткова Е.И. *Оптимизация многофакторного эксперимента в химии*: учебное пособие. Томск: ТПУ; 2021. 85 с. ISBN 978-5-4387-1055-4
19. Вершинин В.И., Перцев В.И. *Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента*. Санкт-Петербург: Лань; 2022. 236 с. ISBN 978-5-8114-9167-4
20. Четверикова Д.К., Брежнев А.М. Особенности планирования многофакторного эксперимента. В сб.: *Теория и практика инновационных исследований в области естественных наук: Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием*. Оренбург: Оренбургский государственный университет; 2022. С. 221–225.
21. Чепурненко А.С., Кондратьева Т.Н. Прогнозирование реологических параметров полимеров методами машинного обучения. *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)*. 2024;24(1):36–47. <https://doi.org/10.23947/2687-1653-2024-24-1-36-47>
15. Buravov B.A., Al-Khamzawi A., Bochkarev E.S., Grichishkina N.K., Borisov S.V., Sidorenko N.V., Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O. Synthesis of new photo-cured phosphorus-containing oligoester methacrylates with a spacer in the structure. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(5):410–426. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-410-426>
16. Kochetygov A.A. *Analiz dannykh s ispol'zovaniem sistemy STATISTICA (Data Analysis using the STATISTICA System)*: a textbook. Tula: TulGU; 2023. 324 p. (in Russ.). ISBN 975-5-7679-5255-7
17. Polezhaeva N.I. Development of organic binder for solder pastes with strictly specified rheological characteristics. *Reshetnevskie chteniya*. 2018;1:619–620 (in Russ.).
18. Korotkova E.I. *Optimizatsiya mnogofaktornogo eksperimenta v khimii (Optimization of a Multifactorial Experiment in Chemistry)*: a textbook. Tomsk: TPU; 2021. 85 p. (in Russ.). ISBN 978-5-4387-1055-4
19. Vershinin V.I., Pertsev V.I. *Planirovanie i matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo eksperimenta (Planning and Mathematical Processing of the Results of a Chemical Experiment)*. St. Petersburg: Lan; 2022. 236 p. (in Russ.). ISBN 978-5-8114-9167-4
20. Chetverikova D.K., Brezhnev A.M. Features of planning a multifactorial experiment. In: *Theory and Practice of Innovative Research in the Field of Natural Sciences: Materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation*. Orenburg: Orenburg State University; 2022. P. 221–225 (in Russ.).
21. Chepurnenko A.S., Kondrat'eva T.N. Prediction of Rheological Parameters of Polymers by Machine Learning Methods. *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)*. 2024;24(1):36–47 (in Russ.). <https://doi.org/10.23947/2687-1653-2024-24-1-36-47>

Об авторах

Тузиков Олег Олегович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru. Scopus Author ID 12645529200, SPIN-код РИНЦ 8142-5915, <https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

Донецкова Любовь Юрьевна, магистр, инженер кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: lovedonetskova@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 8843-1727, <https://orcid.org/0009-0008-8085-5071>

Соломахин Семён Михайлович, магистр, инженер кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: solomakhin-sim@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0007-5040-3683>

Налесная Анна Владимировна, к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: nalesnaya@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 1669-1722, <https://orcid.org/0009-0006-4083-129X>

Аль-Хамзави Али, преподаватель кафедры химической технологии, технический факультет, Университет Аль-Кадисия (58002, Ирак, Эд-Дивания, Аль-Джамаа, Сунния ул.). E-mail: ali.alhamzawi80@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 2551-0018, <https://orcid.org/0000-0003-4491-494X>

Буравов Борис Андреевич, к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии; старший научный сотрудник лаборатории полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: byravov@ya.ru. Scopus Author ID 57972246000, SPIN-код РИНЦ 6730-5763, <https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

Борисов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров; старший научный сотрудник лаборатории полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru. Scopus Author ID 57193435253, SPIN-код РИНЦ 4774-4238, <https://orcid.org/0000-0003-4400-0822>

Тузиков Олег Иванович, д.х.н., профессор кафедры технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru. Scopus Author ID 6507272270, SPIN-код РИНЦ 7255-0330, <https://orcid.org/0000-0003-1893-2861>

About the authors

Oleg O. Tuzhikov, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru. Scopus Author ID 12645529200, RSCI SPIN-code 8142-5915, <https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

Lyubov Yu. Donetskova, Master Degree, Engineer, Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: lovedonetskova@mail.ru. RSCI SPIN-code 8843-1727, <https://orcid.org/0009-0008-8085-5071>

Semyon M. Solomakhin, Master Degree, Engineer, Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: solomakhin-sim@mail.ru. <https://orcid.org/0009-0007-5040-3683>

Anna V. Nalesnaya, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: nalesnaya@yandex.ru. RSCI SPIN-code 1669-1722, <https://orcid.org/0009-0006-4083-129X>

Ali Al-Khamzawi, Lecturer, Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Al-Qadisiyah University (Al-Qadisiyah, Al-Diwaniyah, 58002, Iraq). E-mail: ali.alhamzawi80@gmail.com. RSCI SPIN-code 2551-0018, <https://orcid.org/0000-0003-4491-494X>

Boris A. Buravov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry; Senior Researcher, Laboratory of Polymer, Composite and Hybrid Functional Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: buravov@ya.ru. Scopus Author ID 57972246000, RSCI SPIN-code 6730-5763, <https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

Sergey V. Borisov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers; Senior Researcher, Laboratory of Polymer, Composite and Hybrid Functional Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru. Scopus Author ID 57193435253, RSCI SPIN-code 4774-4238, <https://orcid.org/0000-0003-4400-0822>

Oleg I. Tuzhikov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Technology of Macromolecular and Fibrous Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru. Scopus Author ID 6507272270, RSCI SPIN-code 7255-0330, <https://orcid.org/0000-0003-1893-2861>

Химия и технология неорганических материалов
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 541.49:544.2

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-452-461>

EDN XAJTFB



RESEARCH ARTICLE

Optical and surface properties of Schiff base ligands and Cu(II) and Co(II) complexes

Alaa Adnan Rashad¹, Dina A. Najeeb¹, Shaymaa M. Mahmoud², Evon Akram³,
Khalid Zainulabdeen¹, Salam Dulaimi⁴, Rahimi M. Yusop⁵

¹Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq

²Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq

³Forensic DNA Research and Training Center, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq

⁴Department of Medical Physics, College of Science, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq

⁵School of Chemical Science and Food Technology, Faculty of Science and Technology, University Kebangsaan Malaysia
43600 Bangi, Selangor, Malaysia

✉ Corresponding author; e-mail: alaa.adnan@nahrainuniv.edu.iq

Abstract

Objectives. To study the transition of electrons in 1,2-phenyl(4'-carboxy)benzylidene Schiff base ligand and transition metal ions, optical properties, as well as the surface chemistry of supported transition metals using diffuse reflectance spectroscopy (DRS); to study the roughness and morphology of the Schiff base ligand and its complexes using atomic force microscopy (AFM).

Methods. DRS, AFM, and Fourier-transform infrared spectroscopy instruments were used to identify electron transitions, optical properties, and surface morphology in Schiff base ligands and their complexes.

Results. The DRS revealed the d–d transitions and charge transfer shifts of all compounds, and helped identify the structure of the ligand. One of the optical properties studied was the energy gap calculation of the ligand and its complexes. The copper complex exhibited more semiconducting behavior with surface morphology properties such as surface roughness parameters lower than those of the ligand and the cobalt complex. This can be attributed to the smaller size of the copper atom, as well as lower electron transitions compared to the cobalt complex and the square planar bonding shape.

Conclusions. In Schiff base ligands, the reflectance spectrum bands reveal three electron transitions: $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, and $\sigma \rightarrow \sigma^*$ transitions. In cobalt complexes, four transitions are indicated: $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(F)$, $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(P)$, charge transfer bands, and tetrahedral geometry. Copper complexes exhibit three transitions: $2B_{1g} \rightarrow 2A_{1g}$, $2B_{1g} \rightarrow 2E_g$, and charge transfer bands, with a square planar geometry for their structure. The energy gap calculations were 2.42, 2.29, and 2.30 eV, respectively. In the case of the SH ligands, copper complexes, and cobalt complexes, all compounds exhibited semiconductor properties. However, the complexes displayed increased conductivity due to the influence of the metal and coordination structure.

Keywords

energy gap, transition metal, morphology, roughness, reflectance, Schiff base ligand

Submitted: 28.07.2023

Revised: 11.07.2024

Accepted: 11.09.2024

For citation

Rashad A.A., Najeeb D.A., Mahmoud Sh.M., Akram E., Zainulabdeen Kh., Dulaimi S., Yusop R.M. Optical and surface properties of Schiff base ligands and Cu(II) and Co(II) complexes. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):452–461. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-452-461>

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Оптические и поверхностные свойства лигандов на базе оснований Шиффа и комплексов Cu(II) и Co(II)

Ала Аднан Рашид^{1,✉}, Дина А. Наджиб¹, Шаймаа М. Махмуд², Эвон Акрам³,
Халид Зайн уль Абдин¹, Салам Дулайми⁴, Рахими М. Юсоп⁵

¹Кафедра химии, Научный колледж, Университет Аль-Нахрейн, Джадрия, Багдад, Ирак

²Кафедра химии, Инженерный колледж, Университет Аль-Нахрейн, Джадрия, Багдад, Ирак

³Научно-исследовательский и учебный центр судебной экспертизы ДНК, Университет Аль-Нахрейн, Джадрия, Багдад, Ирак

⁴Кафедра медицинской физики, Научный колледж, Университет Аль-Нахрейн, Джадрия, Багдад, Ирак

⁵Школа химических наук и пищевых технологий, факультет науки и технологий, Университет Кебангсаан, Малайзия 43600 Банги, Селангор, Малайзия

✉ Автор для переписки, e-mail: alaa.adnan@nahrainuniv.edu.iq

Аннотация

Цели. Изучить переход электронов в 1,2-фенил(4'-карбокси)бензилиденовом лиганде основания Шиффа и в ионах переходных металлов, оптические свойства, а также химический состав поверхности нанесенных переходных металлов с помощью спектроскопии диффузного отражения (СДО); изучить шероховатость и морфологию лиганда на базе основания Шиффа и комплексов на его основе с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Методы. Для идентификации электронных переходов, анализа оптических свойств и морфологии поверхности лигандов на базе оснований Шиффа и их комплексов были использованы СДО, АСМ и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье.

Результаты. СДО выявила d-d переходы и сдвиги в переносе заряда во всех соединениях и помогла идентифицировать структуру лиганда. Одним из изученных оптических свойств был расчет энергетической щели лиганда и его комплексов. Комплекс меди показал более ярко выраженные полупроводниковые свойства, в то время как морфологические свойства поверхности, такие как шероховатость, у комплекса меди были ниже, чем у лиганда и комплекса кобальта. Это можно объяснить меньшим размером атома меди, более низкими электронными переходами по сравнению с комплексом кобальта, а также плоскоквадратной геометрией.

Выводы. В лигандах на базе оснований Шиффа полосы спектра отражения обнаруживают три электронных перехода: $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\sigma \rightarrow \sigma^*$. В комплексах кобальта выявлены переходы $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(F)$, $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(P)$, полосы переноса заряда и тетраэдрическая геометрия. Комплексы меди демонстрируют переходы $2B_{1g} \rightarrow 2A_{1g}$, $2B_{1g} \rightarrow 2E_g$ и полосы переноса заряда, при этом структура комплексов меди имеет плоскоквадратную геометрию. Расчеты энергетического зазора составили 2.42, 2.29 и 2.30 эВ соответственно. В случае лигандов SH, комплексов меди и кобальта все соединения проявляли полупроводниковые свойства. Однако комплексы меди и кобальта проявляли повышенную проводимость из-за наличия металла и координационной структуры.

Ключевые слова

энергетическая щель, переходный металл, морфология, шероховатость, коэффициент отражения, лиганд на базе основания Шиффа

Поступила: 28.07.2023

Доработана: 11.07.2024

Принята в печать: 11.09.2024

Для цитирования

Rashad A.A., Najeeb D.A., Mahmoud Sh.M., Akram E., Zainulabdeen Kh., Dulaimi S., Yusop R.M. Optical and surface properties of Schiff base ligands and Cu(II) and Co(II) complexes. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(5):452–461. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-452-461>

INTRODUCTION

Understanding the chemical complexes of transition metal ions is crucial in identifying and quantifying their coordination. Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) is the technique used to measure the light reflection of powdered samples in various regions of the ultraviolet, visible, and near-infrared (NIR) spectra. DRS is used to gather information about the outer-shell electrons of atoms and can be applied to detect both d–d and charge transfer transitions. DRS technology is suitable for on-site conditions. However, a disadvantage of DRS is the potential for band overlap, which can make the technique technically challenging. In a DRS spectrum, light scattered from the surface of a thick layer is measured as a function of wavelength [1].

Schiff base compounds, first developed by Hugo Schiff, are organic compounds. The functional group of these compounds is the imine group which forms through the condensation reaction of primary aromatic or aliphatic amines with carbonyl compounds (ketones or aldehydes) through nucleophilic addition [2]. Schiff bases have applications in a variety of fields, including biology, where they serve as ligands in inorganic and analytical chemistry [3]. They are an important class of coordination chemistry, involving the coordination between metal ions and azomethine nitrogen bonds [4].

Due to their wide range of applications and unique electronic properties, Schiff base ligands are extensively studied in coordination chemistry. They have garnered significant attention for their roles in organic synthesis, metal refining, metallurgy, analytical chemistry, photography, and electroplating [5]. Moreover, they are extensively employed in materials science, playing roles in supramolecular chemistry, catalysts, photocatalysts, antioxidants, anticancer agents,

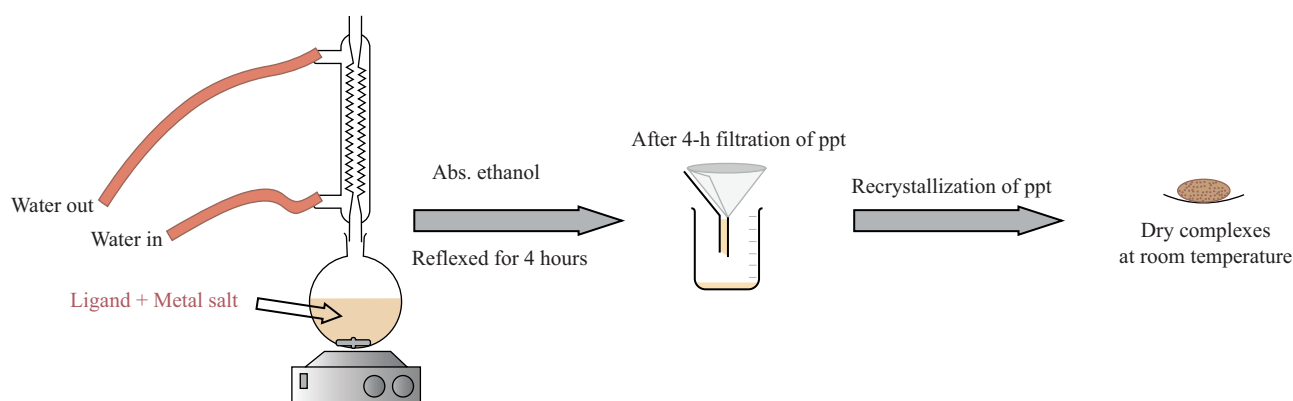
antimicrobial agents, DNA binding, electrochemistry, and energy materials [6–20].

In this study, we investigated the surface morphology properties, including roughness and 3D surface images, of the Schiff base ligand and its complexes (copper and cobalt complexes). We also studied their optical properties, such as energy band gaps, indicating semiconductor properties, and their reflectance of light through DRS. The DRS data revealed d–d and charge transfer transitions of the metal ions.

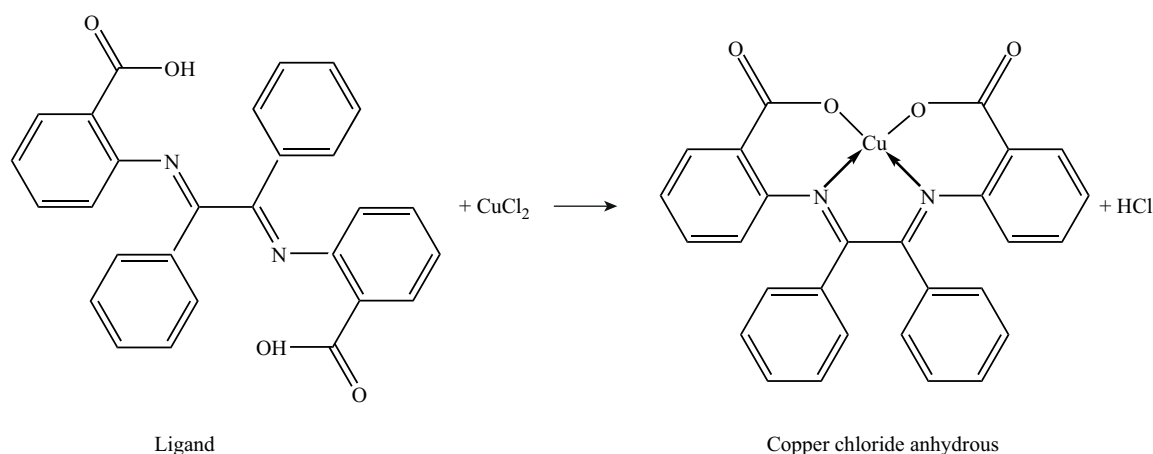
EXPERIMENTAL

1,2-phenyl(4'-carboxy)benzylidene Schiff base ligand and its cobalt complexes were prepared as previously reported, and their structures were confirmed [21]. The copper complex was also synthesized in a 1 : 1 molar ratio (metal : ligand) by adding 12.98 g (0.01 mol) of copper chloride anhydrous salt to a solution of 0.46 g (0.01 mol) of Schiff base ligand in 15 mL of absolute ethanol (Scheme 1). The mixture was then refluxed for 4 h. A dark brown precipitate of the Cu complex formed. It was then filtered, recrystallized with ethanol, and dried in an oven at 60°C. Attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy was performed, in order to identify the complex (Scheme 2).

The following instruments of diffuse reflectance spectroscopy (DRS) were used for identifying electron transitions, optical properties, and surface morphology in Schiff base ligands and their complexes: (AvaLight-DH-S-BAL-2048 UV–Vis, *Avantes*, Netherlands) in a wavelength range of 230–1100 nm, atomic force microscope (AFM) (AA2000, *Angstrom Advanced Inc.*, USA, contact mode, atmospheric conditions), and Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) (*Bruker ALPHA*, USA) in the transmission range 400 to 4000 cm^{−1}.



Scheme 1. Steps of copper complex preparation

**Scheme 2.** Structure of copper complex

RESULT AND DISCUSSION

IR analysis

The ATR-IR spectra of both the ligand and the cobalt complex were identified as previously reported [21]. In the case of the copper complex, it was observed that the complex formed with the following linkage: Cu (ligand) [22–25]. Complications arose between the copper metal and the nitrogen atom in the imine, as well as the oxygen atom in the hydroxyl group. This resulted in the disappearance of certain bands and shifts in others. Specifically, the imine band shifted from 1583 cm^{-1} in the ligands to 1533 cm^{-1} in the Cu complexes. Additionally, there was a shift in the carbonyl band from 1661 cm^{-1} in the ligand to 1799 cm^{-1} in the Cu complexes. Table 1 displays some important IR spectra bands of the SH ligand and CuL_2 complex, affected and shifted as a result of the complex formation.

Table 1. IR spectra bands (cm^{-1}) of SH ligand and CuL_2 complex

Functional groups	SH ligand bands, cm^{-1}	CuL_2 complexes bands, cm^{-1}
$\nu\text{ O-H}$	3320	–
$\nu\text{ C-H Ar}$	3066	3063
$\nu\text{ C=O}$	1661	1799
$\nu\text{ C=N}$	1583	1533
$\nu\text{ C-O}$	1451	1433

Optical properties

The photophysical properties of the SH ligand, copper complexes, and cobalt complexes were measured using DRS (AvaLight-DH-S-BAL-2048 UV-Vis) in

the wavelength range of 238–1000 nm, covering the ultraviolet, visible, and NIR regions. DRS spectroscopy is a valuable analytical tool for obtaining information about outer-shell electrons. It is particularly useful in determining d–d transition and charge transfer spectra in inorganic complexes [1]. Figure 1 depicts the reflectance of light from the surface, while Table 2 presents the DRS data for the ligand, copper complex, and cobalt complex in terms of wavelength and wavenumber. In the Schiff base ligand, the reflectance spectrum shows absorption wave numbers at 11682.24, 13986.01, 20449.90, and 26455.03 cm^{-1} , respectively. These wave numbers may be assigned to $n\rightarrow\pi^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$, and $\sigma\rightarrow\sigma^*$ transitions. The positions of these bands can be utilized, in order to calculate shifts in the corresponding positions in the spectra of the metal complexes [26, 27].

The reflectance spectrum of the cobalt complexes displays absorption wave numbers at 10810.81, 17574.69, 26455.03, and 37593.98 cm^{-1} , respectively. They can be attributed to transitions $4A_2(F)\rightarrow 4T_1(F)$, $4A_2(F)\rightarrow 4T_1(P)$, and charge transfer bands. Active 1: Researchers have assigned several transitions in the cobalt(II) complexes to the tetrahedral geometry of cobalt complexes, with a coordination number of four [28–30].

Absorption wave numbers at 37735.85, 26455.03, and 14771.05 cm^{-1} were observed in the reflectance spectrum of the copper complexes. The various transitions in the copper(II) complexes indicate a square planar structure geometry with a coordination number of four [31–34].

In addition, reflectance describes the amount of light reflected from a surface. As shown in Fig. 2, the surface morphology and structure of the compound affect the reflectance. The ligand reflects more light compared to its complexes, indicating higher reflectance and some absorption. The reflectance of the ligand is higher when compared to its complexes, indicating that more light is

reflected and some is absorbed. In the cobalt complex, a higher percentage of light is absorbed in the visible range, while more light is reflected in the NIR range, possibly due to the transition $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(F)$.

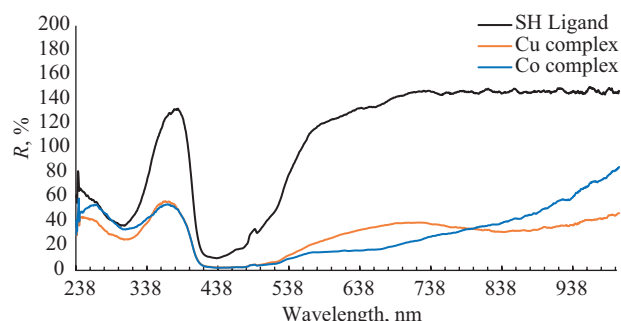


Fig. 1. DRS spectra of SH ligand, copper complex, and cobalt complex

Another optical property which was studied involved determining the energy gap. This was calculated using the DRS data through the application of the Kubelka–Munk theory [35, 36].

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}, \quad (1)$$

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2},$$

$$\alpha = F(R_{\infty}),$$

$$[F(R_{\infty}) h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g), \quad (2)$$

where F is the Kubelka–Munk function; R_{∞} is the sample reflection coefficient; α is the absorption coefficient; E_g is the energy gap; $h\nu$ (photon energy) = $1240/\lambda$; h is the Plank constant; λ is the absorption wavelength; C_1 is a frequency-independent proportionality constant that includes a matrix element of transition from the valence band to the conduction band; $C_2 = C_1^2$.

Figure 2 shows the plots of $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^2$ against photon energy ($h\nu$) for the SH ligand, copper complexes, and cobalt complexes. The intersection point on these plots corresponds to the band gap values. The energy

gap calculations were 2.42, 2.29, and 2.30 eV for the SH ligand, copper complexes, and cobalt complexes, respectively. All of these compounds exhibited semiconductor properties, but the complexes displayed higher conductivity due to the influence of the metal and coordination structure.

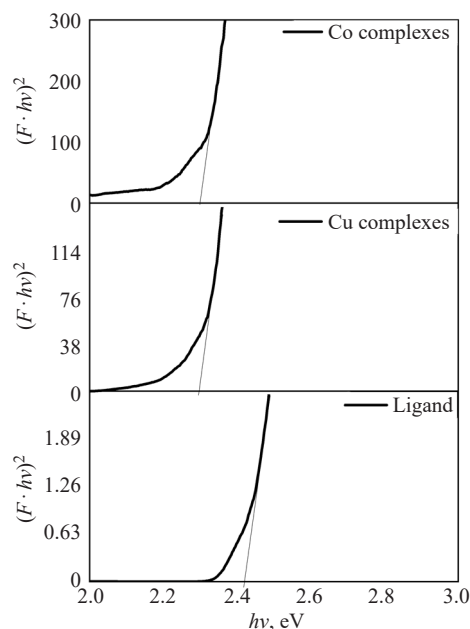


Fig. 2. Energy gap of compounds

Surface morphology study

Surface morphology properties were assessed using AFM. The surface morphology of the Schiff base ligand and its complexes (copper and cobalt) was examined by analyzing 2D and 3D AFM images, changes in surface roughness, cross-sectional profiles, and particle diameters.

Figure 3 presents both 2D and 3D AFM images. The ligand exhibited a rough surface, likely due to its inherent structural features and length, which manifested as contiguous clusters on the surface. In the copper complex, the surface distribution appeared nonuniform.

Table 2. DRS data of ligand, copper complex, and cobalt complex

Ligand		Copper complex		Cobalt complex	
Wavelength, nm	Wavenumber, cm^{-1}	Wavelength, nm	Wavenumber, cm^{-1}	Wavelength, nm	Wavenumber, cm^{-1}
378	26455.03	265	37735.85	266	37593.98
489	20449.90	378	26455.03	378	26455.03
715	13986.01	677	14771.05	569	17574.69
856	11682.24	—	—	925	10810.81

This was possibly due to the stereochemistry of the structure and structural rotations of the complex, as a result of which certain areas appeared as simple particle assemblies. Conversely, in the cobalt complex, the surface was rougher and exhibited heterogeneous distribution, which can likely be attributed to the larger size of cobalt atoms when compared to copper.

Figure 4 indicates the grain distribution on the surface and the histogram of particle diameters. The average diameter was 87.91, 93.87, and 86.02 nm for the ligand, Cu complex, and Co complex, respectively.

Figure 5 also presents cross-sections which reveal both smooth and rough surfaces. In the ligand, the rough surface is evident as a wider peak on the chart, whereas

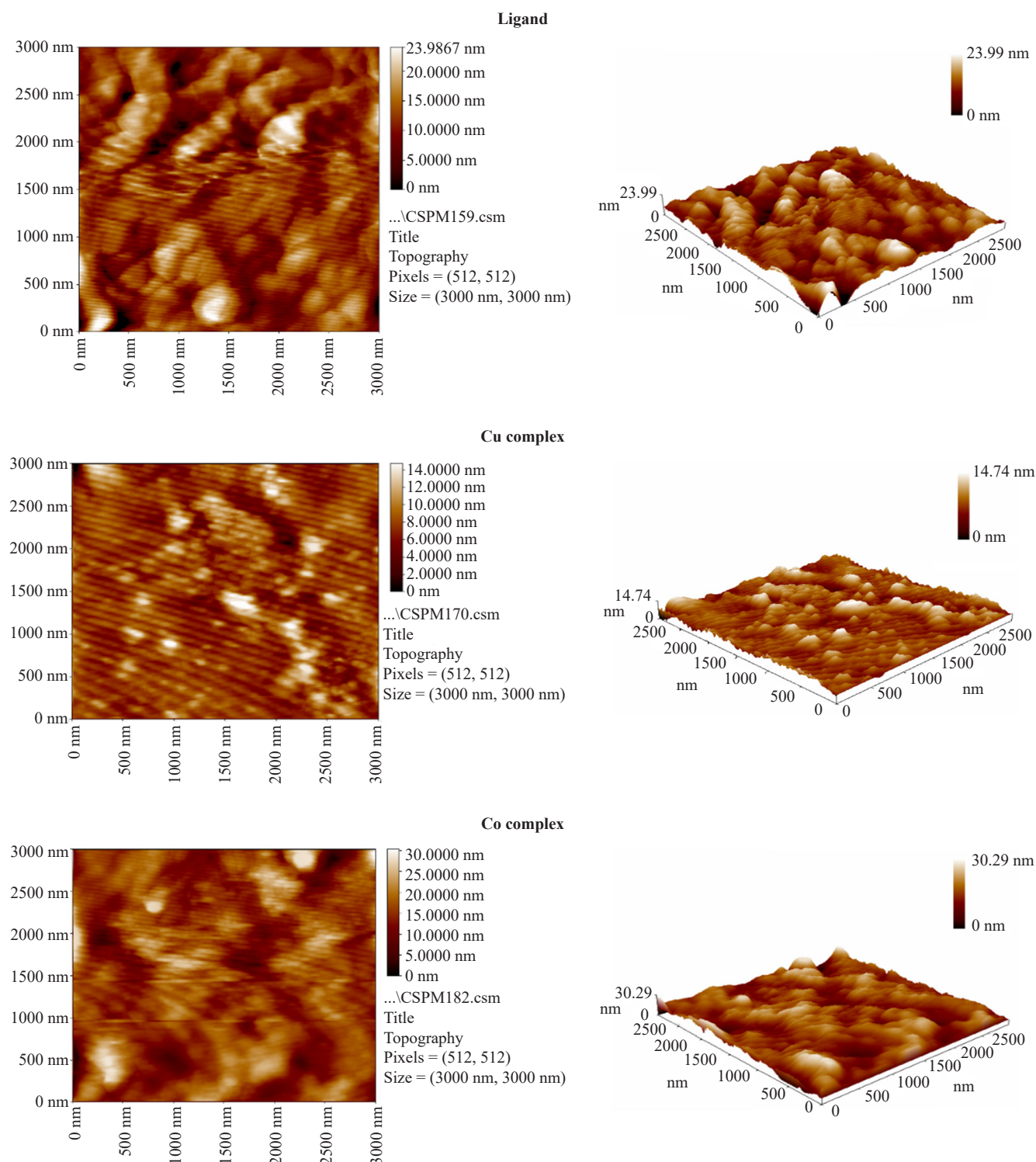


Fig. 3. 2D and 3D AFM image

in copper, the surface is less rough, resembling a sharper peak. In contrast, the cobalt complex exhibits a rougher surface when compared to the ligand, resulting in a wider peak width. This can be attributed to the tetrahedral coordination of the cobalt complex, affecting the surface characteristics.

Values for the surface roughness are provided in Table 2. Here it can be seen that the Cu complex has lower roughness compared to both the ligand and the Co complex.

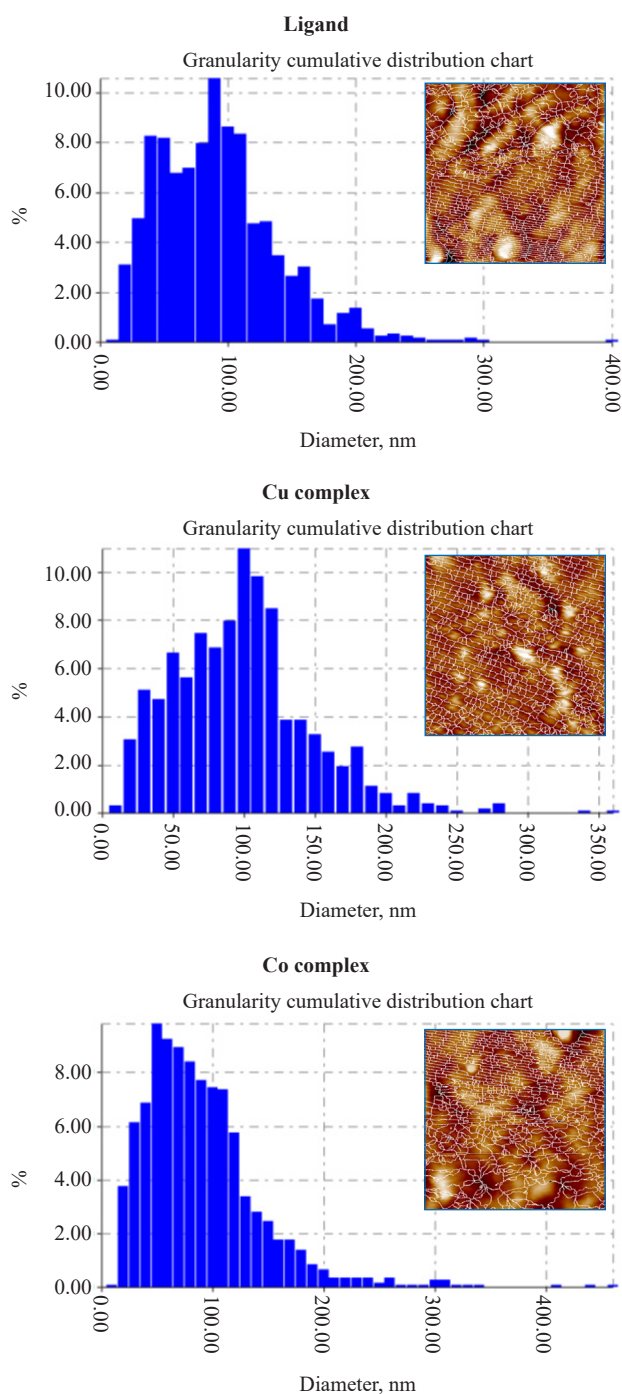
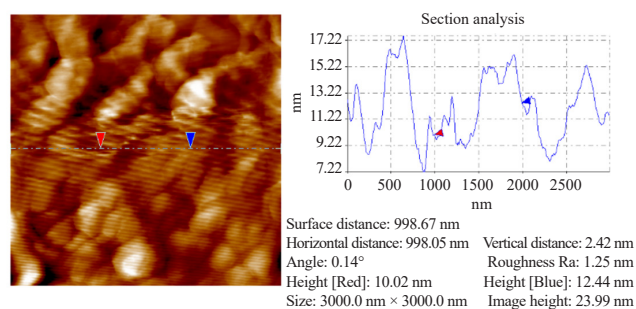
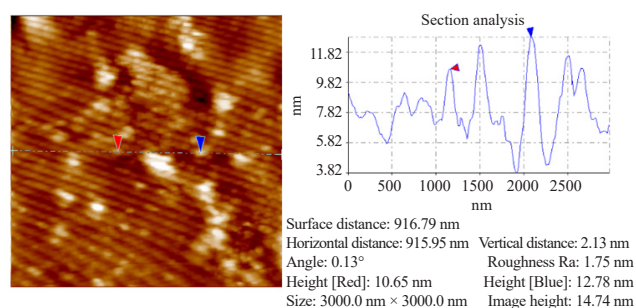


Fig. 4. Grain and histogram distribution of particle surface

Ligand



Cu complex



Co complex

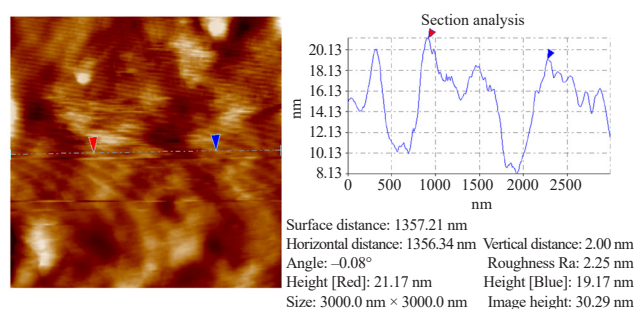


Fig. 5. Cross section of surface

Table 3. Roughness parameter data

Roughness parameter	Ligand	Cu complex	Co complex
Average rough	3.07	1.43	3.31
RMS	3.92	1.92	4.24
Peak peaking	24	14.7	30.1

CONCLUSIONS

The optical and surface properties of the Schiff base ligand complex are influenced by the choice of metal. Cobalt is more significantly affected due to its

tetrahedral coordination structure. This results in four transition electrons shifting from the ground state to the excited state. In contrast, the copper complex forms a square planar coordination structure with only three transition electrons, impacting the energy gap and making copper more semiconductor-like than the cobalt complex.

Furthermore, the surface of the copper complex exhibits lower roughness parameters when compared to the cobalt complex, which due to its tetrahedral structure and the larger size of cobalt atoms has higher values.

REFERENCES

1. Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Catal. Today*. 1999;49:441–451. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00458-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00458-1)
2. Schiff H. Mitteilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1864;131(1):118–119. <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.18641310113>
3. Kajal A., Bala S., Kamboj S., Sharma N., Saini V. Schiff bases: A versatile pharmacophore. *J. Catal.* 2013;2013:893512. <https://doi.org/10.1155/2013/893512>
4. Vigato P.A., Tamburini S. The Challenge of Cyclic and Acyclic Schiff Bases and Related Derivatives. *Coord. Chem. Rev.* 2004;248(17–20):1717–2128. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2003.09.003>
5. More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chem.* 2019;14:100195. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100195>
6. Vieira A.P., Wegermann C.A., Ferreira A.M. da C. Comparative studies of Schiff base-copper(II) and zinc(II) complexes regarding their DNA binding ability and cytotoxicity against sarcoma cells. *New J. Chem.* 2018;42:13169–13179. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04799A>
7. Zhang J., Xu L., Wong W.Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2018;355:180–198. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.007>
8. Rana S., Biswas J.P., Sen A., Clemancey M., Blondin G., Latou J.M., Rajaraman G., Maiti D. Selective C–H halogenation over hydroxylation by non-heme iron(IV)-oxo. *Chem. Sci.* 2018;9:7843–7858. <https://doi.org/10.1039/C8SC02053A>
9. Kaczmarek M.T., Zabiszak M., Nowak M., Jastrzab R. Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity. *Coord. Chem. Rev.* 2018;370:42–54. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.012>
10. Silva P.P., Guerra W., Silveira J.N., Ferreira A.M. da C., Bortolotto T., Fischer F.L., Terenzi H., Neves A., Pereira-Maia E.C. Two new ternary complexes of copper(II) with tetracycline or doxycycline and 1,10-phenanthroline and their potential as antimicrobial: cytotoxicity and DNA cleavage. *Inorg. Chem.* 2011;50(14):6414–6424. <https://doi.org/10.1021/ic101791r>
11. Al Zoubi W., Ko Y.G. Organometallic complexes of Schiff bases: Recent progress in oxidation catalysis. *J. Organomet. Chem.* 2016;822:173–188. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.08.023>
12. Matsunaga S., Shibasaki M. Multimetallic schiff base complexes as cooperative asymmetric catalysts. *Synthesis*. 2013;45(4):421–437. <https://doi.org/10.1055/s-0032-1316846>
13. Silva P.P., Guerra W., dos Santos G.C., Fernandes N.G., Silveira J.N., Ferreira A.M. da C., Bortolotto T., Terenzi H., Bortoluzzi A.J., Neves A., Pereira-Maia E.C. Correlation between DNA interactions and cytotoxic activity of four new ternary compounds of copper(II) with N-donor heterocyclic ligands. *J. Inorg. Biochem.* 2014;132:67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.014>
14. Cozzi P.G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chem. Soc. Rev.* 2004;33(7):410–421. <https://doi.org/10.1039/B307853C>
15. Gupta K.C., Sutar A.K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2008;252(12–14):1420–1450. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.09.005>
16. Matsunaga S., Shibasaki M. Recent advances in cooperative bimetallic asymmetric catalysis: dinuclear Schiff base complexes. *Chem. Commun.* 2014;50(9):1044–1057. <https://doi.org/10.1039/C3CC47587E>
17. Yang J., Shi R., Zhou P., Qiu Q., Li H. Asymmetric Schiff bases derived from diaminomaleonitrile and their metal complexes. *J. Mol. Struct.* 2016;1106:242–258. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.10.092>
18. Kostova I., Saso L. Advances in research of Schiff-base metal complexes as potent antioxidants. *Curr. Med. Chem.* 2013;20(36):4609–4632. <http://dx.doi.org/10.2174/09298673113209990149>
19. Erxleben A. Transition metal salen complexes in bioinorganic and medicinal chemistry. *Inorg. Chim. Acta.* 2018;472:40–57. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.060>
20. Lee S.J., Lee S.W. Cd(II), Ni(II), and Co(II) complexes based on a pyridyl–amine Schiff-base ligand: [M(L)₂(NO₃)₂](NO₃) (M = Cd, Ni, Co), *cis*-[CoL₂Cl₂](C₆H₆), and [Co(L)₃](ClO₄)₂ (CH₃CN)₂(H₂O) (L = *N*-(2-pyridylmethylene)benzene-1,4-diamine, (2-py)-CH=N–C₆H₄–NH₂). *Polyhedron*. 2019;159:259–264. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.12.003>
21. Ibrahim F.M., Najeeb D.A. Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Cr(III), Co(II) and Ni(II) Complexes with Schiff Base. *Int. J. Res. Pharm. Sci.* 2020;11(4):8026–8033.
22. Bartyzel A. Synthesis, thermal study and some properties of N₂O₄—donor Schiff base and its Mn(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017;127:2133–2147. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5804-0>
23. Marks J.M., Ward T.B., Duncan M.A. Infrared spectroscopy of coordination and solvation in Cu⁺(C₂H₄)_n (n=1–9) complexes. *Int. J. Mass Spectrometry*. 2019;435:107–113. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.10.008>

Acknowledgments

The authors thank the Al-Nahrain University for technical support and partially supporting this work.

Authors' contributions

Alaa Adnan Rashad, Dina A. Najeeb—experimental work, writing original draft, and editing.

Shaymaa M. Mahmoud—correction of the research concept.

Evon Akram—research concept, processing experimental data.

Khalid Zainulabdeen, S. Dulaimi, and Rahimi M. Yuso—processing experimental data and checking English language.

The authors declare no conflicts of interest.

24. Munshi M.U., Martens J., Berden G., Oomens J. Gas-Phase Infrared Ion Spectroscopy Characterization of Cu(II/I)Cyclam and Cu(II/I)2,2'-Bipyridine Redox Pairs. *J. Phys. Chem. A*. 2019;123(19):4149–4157. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b00793>
25. Shaalan N., Akram E., Adil D., Ali A.A. Synthesis and Spectroscopic Studies of Metal Complexes with Schiff Bases Derived from 2-[5-(Pyridin-2-Ylmethylene)-Amino]1,3,4-Thiadiazol-2-Yl-Phenol. *Journal of Al-Nahrain University-Science (ANJS)*. 2018;1(1):37–42. <https://anjs.edu.iq/index.php/anjs/article/view/2011>
26. Devkota L., SantaLucia D.J., Wheaton A.M., Pienkos A.J., Lindeman S.V., Krzystek J., Ozerov M., Berry J.F., Telser J., Fiedler A.T. Spectroscopic and Magnetic Studies of Co(II) Scorpionate Complexes: Is There a Halide Effect on Magnetic Anisotropy? *Inorg. Chem.* 2023;62(15):5984–6002. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04468>
27. More P.S., Mehta B.H. Structural Elucidation of Transition Metal Complexes of the Schiff Base of 5-Nitro Salicylaldehyde and Anthranalic Acid Using ¹H NMR, Thermal Analysis, Diffused Reflectance and ESR Data. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 2015;48:1–13. <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.48.1>
28. Najeeb D.A. Synthesis, Characterization and Theoretical Studies of Transition Metal Complexes of 1,2Phenyl(4-Carboxy)Benzylidene. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* 2016;38(1):223–226.
29. Tafazzoli A., Keypour H., Farida S.H.M., Ahmadvand Z., Gable R.W. Synthesis, biological activities and theoretical studies of a new macrocyclic Schiff base ligand and its related Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes: The X-ray crystal structure of the Co(II) complex. *J. Mol. Struct.* 2023;1276:134770. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134770>
30. Lian R., Ou M., Guan H., Cui J., Zhao Z., Liu L., Chen X., Jiao Ch. Cu(II) and Co(II) complexes decorated ammonium polyphosphate as co-curing agents on improving fire safety and mechanical properties of epoxy-based building coatings. *Constr. Build. Mater.* 2023;389:131786. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131786>
31. Rashad A., Ibrahim F., Ahmed A., Salman E., Akram E. Synthesis and photophysical study of divalent complexes of chelating Schiff base. *Baghdad J. Biochem. Appl. Biol. Sci.* 2020;1(01):5–17. <https://bjbabs.org/index.php/bjbabs/article/view/27>
32. More P.S., Mehta B.H. ¹H NMR, Diffused Reflectance, Thermal Studies, ESR and Anti-Microbial Activities of Schiff Base Derived from 5-Nitro Salicylaldehyde and *p*-Anisidine. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 2015;48:14–26. <http://dx.doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.48.14>
33. Uddin E., Bitu N.A., Asraf A., et al. An Updated Perspective of Nano Schiff Base Complexes: Synthesis, Catalytic, Electrochemical, Optical, Crystalline Features and Pharmacological Activities. *Rev. Adv. Chem.* 2022;12:57–95. <https://doi.org/10.1134/S2634827622010056>
34. Kanwal A., Parveen B., Ashraf R., Haider N., Ali K.G. A review on synthesis and applications of some selected Schiff bases with their transition metal complexes. *J. Coord. Chem.* 2022; 75(19–24):942. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2138364>
35. Ravindra N.M., Ganapathy P., Choi J. Energy gap–refractive index relations in semiconductors – An overview. *Infrared Phys. Technol.* 2007;50(1):21–29. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2006.04.001>
36. Myrick M.L., Simcock M.N., Baranowski M., Brooke H., Morgan S.L., McCutcheon J.N. The Kubelka-Munk diffuse reflectance formula revisited. *Appl. Spectrosc. Rev.* 2011;46(2):140–165. <https://doi.org/10.1080/05704928.2010.537004>

About the authors

Alaa Adnan Rashad—Assistant Teacher, Master Degree, Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq. E-mail: alaa.adnan@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 57209788535, <https://orcid.org/0000-0002-2600-2448>

Dina A. Najeeb—Associate Professor, Master Degree, Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq. E-mail: dina.najeeb@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 57189488023, <https://orcid.org/0000-0002-7903-7599>

Shaymaa M. Mahmoud—Assistant Teacher, Master Degree, Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq. E-mail: shaymaa.ali@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 58062049600, <https://orcid.org/0000-0002-2890-5448>

Evon Akram Abd-Aljabar—Teacher, Master Degree, Forensic DNA Research and Training Center, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq. E-mail: evon.akram@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 57191172531, <https://orcid.org/0000-0002-0150-6543>

Khalid Zainulabdeen—Teacher, PhD, Department of Chemistry, College of Science, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq. E-mail: khalid_1chem1@yahoo.com. Scopus Author ID 57223028460, <https://orcid.org/0000-0003-3829-5783>

Salam Dulaimi—Teacher, PhD, Department of Medical Physics, College of Science, Al-Nahrain University, Jadriya, Baghdad, Iraq. E-mail: Salamdulaimi82@gmail.com. Scopus Author ID 57220069401, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9373>

Rahimi M. Yusop—Professor Ts., PhD, School of Chemical Science and Food Technology, Faculty of Science and Technology, University Kebangsaan, Malaysia 43600 Bangi, Selangor, Malaysia. E-mail: drmc@ukm.edu.my. Scopus Author ID 36994895800, <https://orcid.org/0000-0002-8843-8677>

Об авторах

Alaa Adnan Rashad, ассистент преподавателя, кафедра химии, Научный колледж, Университет Аль-Нахрейн (Джадрия, Багдад, Ирак). E-mail: alaa.adnan@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 57209788535, <https://orcid.org/0000-0002-2600-2448>

Dina A. Najeeb, доцент, кафедра химии, Научный колледж, Университет Аль-Нахрейн (Джадрия, Багдад, Ирак). E-mail: dina.najeeb@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 57189488023, <https://orcid.org/0000-0002-7903-7599>

Shaymaa M. Mahmoud, ассистент преподавателя, Кафедра химической технологии, Инженерный колледж, Университет Аль-Нахрейн (Джадрия, Багдад, Ирак). E-mail: shaymaa.ali@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 58062049600, <https://orcid.org/0000-0002-2890-5448>

Evon Akram Abd-Aljabar, преподаватель, Научно-исследовательский и учебный центр судебной экспертизы ДНК, Университет Аль-Нахрейн (Джадрия, Багдад, Ирак). E-mail: evon.akram@nahrainuniv.edu.iq. Scopus Author ID 7191172531, <https://orcid.org/0000-0002-0150-6543>

Khalid Zainulabdeen, PhD, преподаватель, Кафедра химии, Научный колледж, Университет Аль-Нахрейн (Джадрия, Багдад, Ирак). E-mail: khalid_1chem1@yahoo.com. Scopus Author ID 57223028460, <https://orcid.org/0000-0003-3829-5783>

Salam Dulaimi, PhD, преподаватель, Кафедра медицинской физики, Научный колледж, Университет Аль-Нахрейн (Джадрия, Багдад, Ирак). E-mail: Salamdulaimi82@gmail.com. Scopus Author ID 57220069401, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9373>

Rahimi M. Yusop, PhD, доцент, Школа химии наук и пищевых технологий, Факультет науки и технологий, Университет Кебангсаан, Малайзия (43600 Банги, Селангор, Малайзия). E-mail: drmc@ukm.edu.my. Scopus Author ID 36994895800, <https://orcid.org/0000-0002-8843-8677>

*The text was submitted by the authors in English and
edited for English language and spelling by Dr. David Mossop*

Аналитические методы в химии
и химической технологии

Analytical methods in chemistry
and chemical technology

УДК 535.33/34:547.77

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-462-478>

EDN YSOENJ



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Анализ спектров ионной подвижности хлорацетофенона, трис(2-хлорэтил)амин и метилмеркаптана

Д.А. Александрова^{1,3,✉}, Т.Б. Меламед¹, Е.П. Баберкина¹, Е.С. Осина¹, Л.А. Лузенина¹,
А.А. Каплин¹, Р.В. Якушин¹, А.Е. Коваленко¹, Г.В. Цаплин¹, Ю.Б. Синькевич¹, А.А. Фенин¹,
Ю.Р. Шалтаева², В.В. Беляков², А.О. Шабля^{1,3}, А.Г. Сазонов³

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115230 Россия

³ Модус, Москва, 117638 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: dasha-25.2012@yandex.ru

Аннотация

Цели. Определить значения ионной подвижности хлорацетофенона, трис(2-хлорэтил)амин и метилмеркаптана; установить строение ионов, соответствующих характерным сигналам; определить предел обнаружения хлорацетофенона, метилмеркаптана и трис(2-хлорэтил)амин на ионно-дрейфовом детекторе «Кербер-Т» и автоматическом стационарном газосигнализаторе «Сегмент».

Методы. Метод спектрометрии ионной подвижности использован для определения значений ионной подвижности и детектирования аналитов. Энтальпии реакций образующихся ионов рассчитаны в программе ORCA 4.1.1 методом функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d,p).

Результаты. Определены значения ионной подвижности хлорацетофенона, трис(2-хлорэтил)амин и метилмеркаптана. Разработана методика получения спектров ионной подвижности и их математической обработки. Изучены зависимости изменения спектров ионной подвижности от концентрации аналита. Предложены возможные механизмы формирования наблюдаемых спектров ионной подвижности в соответствии с особенностями ионизации хлорацетофенона, метилмеркаптана и трис(2-хлорэтил)амин. Рассчитаны энтальпии образования ионов. Показаны схемы ионизации соединений. Приведены обобщенные результаты экспериментальных исследований, особенности идентификации соединений с учетом структуры спектров, концентраций веществ и условий детектирования.

Выводы. Выявлены характеристические сигналы хлорацетофенона, трис(2-хлорэтил)амин и метилмеркаптана. Все исследованные вещества группы аварийно-химически опасных веществ могут быть детектированы спектрометром ионной подвижности при аналитически значимых концентрациях на уровне 10^{-2} мг/м³. Определены пределы обнаружения исследуемых веществ на газосигнализаторе «Сегмент». Предел обнаружения хлорацетофенона – 245 мг/м³, трис(2-хлорэтил)амин – 0.01 мг/м³ и метилмеркаптана – 0.8 мг/м³.

Ключевые слова

спектрометрия ионной подвижности, характеристический сигнал, ионизация, детектирование, хлорацетофенон, метилмеркаптан, трис(2-хлорэтил)амин

Поступила: 29.03.2023

Доработана: 03.04.2024

Принята в печать: 13.09.2024

Для цитирования

Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Баберкина Е.П., Осина Е.С., Лузенина Л.А., Каплин А.А., Якушин Р.В., Коваленко А.Е., Цаплин Г.В., Синькевич Ю.Б., Фенин А.А., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В., Шабля А.О., Сазонов А.Г. Анализ спектров ионной подвижности хлорацетофенона, трис(2-хлорэтил)амин и метилмеркаптана. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(5):462–478. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-462-478>

RESEARCH ARTICLE

Analysis of the ion mobility spectra of chloroacetophenone, tris(2-chloroethyl)amine, and methanethiol

Daria A. Aleksandrova^{1, 3, ✉}, Tatiana B. Melamed¹, Elena P. Baberkina¹, Ekaterina S. Osinova¹, Lidiya A. Luzenina¹, Artem A. Kaplin¹, Roman V. Yakushin¹, Aleksey E. Kovalenko¹, Grigory V. Tsaplin¹, Yuri B. Sinkevich¹, Anatoliy A. Fenin¹, Julia R. Shaltaeva², Vladimir V. Belyakov², Aleksey O. Shablya³, Andrey G. Sazonov³

¹ *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

² *National Research Nuclear University "MEPHI," Moscow, 115230 Russia*

³ *Modus, Moscow, 117638 Russia*

✉ *Corresponding author, e-mail: dasha-25.2012@yandex.ru*

Abstract

Objectives. To determine the ion mobilities of chloroacetophenone, tris(2-chloroethyl)amine, and methanethiol; the structure of ions corresponding to characteristic signals; the detection limits of chloroacetophenone, tris(2-chloroethyl)amine, and methanethiol with the Kerber-T ion drift detector and the Segment automatic stationary gas detector.

Methods. Ion mobility spectrometry was used in order to determine the ion mobilities and detect analytes. The enthalpies of reactions of ion formation were calculated using the ORCA 4.1.1 software by means of the B3LYP density functional method with the 6-31G(d,p) basis set.

Results. The ion mobilities of chloroacetophenone, tris(2-chloroethyl)amine, and methanethiol were determined. A method for recording ion mobility spectra and their mathematical processing was developed. The dependencies of the change in ion mobility spectra on the analyte concentration were also studied. Possible mechanisms were proposed for the formation of the ion mobility spectra observed, in accordance with the ionization features of chloroacetophenone, tris(2-chloroethyl)amine, and methanethiol. The enthalpies of ion formation were calculated. The ionization schemes of the compounds were shown. The generalized results of experimental studies were presented, as were the features of compound identification taking into account the structure of the spectra, the concentrations of substances, and the detection conditions.

Conclusions. Characteristic signals of chloroacetophenone, tris(2-chloroethyl)amine, and methanethiol were identified. All studied hazardous substances can be detected with an ion mobility spectrometer at concentrations at the ppm level. The following detection limits of the substances were determined with the Segment gas detector: chloroacetophenone, 245 mg/m³; tris(2-chloroethyl)amine, 0.01 mg/m³; and methanethiol, 0.8 mg/m³.

Keywords

ion mobility spectrometry, characteristic signal, ionization, detection, chloroacetophenone, methanethiol, tris(2-chloroethyl)amine

Submitted: 29.03.2023

Revised: 03.04.2024

Accepted: 13.09.2024

For citation

Aleksandrova D.A., Melamed T.B., Baberkina E.P., Osinova E.S., Luzenina L.A., Kaplin A.A., Yakushin R.V., Kovalenko A.E., Tsaplin G.V., Sinkevich Yu.B., Fenin A.A., Shaltaeva Ju.R., Belyakov V.V., Shablya A.O., Sazonov A.G. Analysis of the ion mobility spectra of chloroacetophenone, tris(2-chloroethyl)amine, and methanethiol. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(5): 462–478. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-5-462-478>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всем мире приборы, работающие по принципу регистрации величины ионной подвижности, используют в основном для обнаружения боевых отравляющих веществ, наркотических средств и взрывчатых веществ [1, 2]. Кроме этого, детекторы, работающие по методу спектрометрии

ионной подвижности, успешно адаптированы для промышленных, технологических и экологических исследований, включая анализ качества пищевых продуктов и контроль состава воздуха [3–7].

Главным преимуществом приборов, работающих на принципе спектрометрии ионной подвижности, по сравнению с хроматографией и масс-спектрометрией является быстрота проведения анализа.

Средний интервал времени получения достоверного профиля спектра ионной подвижности исследуемого соединения составляет от 3 до 10 с. Ионно-дрейфовый детектор «Кербер-Т»¹ (ИДД «Кербер-Т») и газосигнализатор автоматический стационарный «Сегмент»² (ГАС «Сегмент») российского производителя ООО «Модус» портативны, работают при атмосферном давлении и не обладают громоздкими системами для создания вакуума.

В данной работе не ставилась задача исследования влияния мешающих факторов, в том числе наличия механических и иных видов примесей в анализируемом воздухе. Важным и практически реализуемым является оптимизация конструкции ГАС «Сегмент» для использования спектрометра ионной подвижности в широком диапазоне температур, в том числе в зимнее время при отрицательных температурах. Для удаления частиц пыли и грязи предусматривается дополнительная защита газового канала, предотвращающая задувание воздуха с фильтром грубой очистки на входном канале забора пробы.

В настоящее время ООО «Модус» успешно работает в направлении импортозамещения и разработки приборов экспресс-контроля опасных химических веществ для предотвращения применения аварийно-химически опасных веществ (АХОВ) при террористических действиях. Также в последнее время предъявляются повышенные требования к обеспечению безопасности на промышленных объектах для контроля состава воздуха рабочей зоны и в местах массового скопления людей, для чего необходимо детектирование более широкого круга соединений.

В литературе описано детектирование веществ ряда АХОВ, однако основное внимание исследователей приковано к фосфорорганическим соединениям, ипритам [8]. ООО «Модус» расширяет базу данных, в связи с чем и была проведена данная работа.

Все исследуемые объекты обладают высокотоксичными свойствами и относительно доступны. Метилмеркаптан широко применяется в органическом синтезе пестицидов и гербицидов, используется в качестве одорирующей добавки природного газа. Трис(2-хлорэтил)амин обладает кожно-нарывным действием и на сегодняшний день это единственный из азотистых ипритов, который сохранил свое значение в качестве боевого отравляющего вещества. Хлорацетофенон применяется в газовых баллончиках как «полицейский» газ. Подразделения Министерства внутренних дел

Российской Федерации (МВД РФ) имеют в распоряжении различные виды аэрозольных распылителей, содержащих хлорацетофенон. Изучение данных соединений необходимо для своевременного определения и устранения последствий распыления в воздух и смешивания с водой этих веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент» производства ООО «Модус» (Россия). Определяющие параметры приборов приведены в табл. 1.

ИДД «Кербер-Т» уже получил широкое распространение на рынке досмотрового оборудования. ГАС «Сегмент» также интенсивно внедряется органами МВД, Федеральной службы охраны и Министерства обороны Российской Федерации для детектирования АХОВ, поэтому было необходимо провести на обоих приборах сравнительные исследования веществ, которые необходимы для расширения базы данных оборудования.

Спектры ионной подвижности получали при атмосферном давлении, в качестве дрейфового газа использовали окружающий воздух. Возможность регистрации результатов измерений предусмотрена программным обеспечением приборов. В результате получали текстовый файл, содержащий данные об обнаруженных целевых веществах и времени дрейфа, на основе которых создавалась ионограмма.

Для исследования использовали баллон метилмеркаптана со сжиженным газом (*Merck*, Германия). Газовый баллон с этилмеркаптаном, разбавленном в сухом воздухе, поставляло ООО «ГАЗ-АНАЛИТИК» (Россия). Сероводород получали при извлечении из морозильной камеры сульфида алюминия и его разложении до сероводорода при влажности от 20 до 55%. Трис(2-хлорэтил)амин был синтезирован для исследований, произведен контроль чистоты полученного реактива методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, получено соединение с содержанием образца не менее 99%. Также для исследования были использованы хлорацетофенон, бромацетофенон и ацетофенон (*Sigma-Aldrich*, США) чистотой не менее 98%.

Пробы для приготовления растворов взвешивали на весах марки AND GR-120 производства A&D (Япония) с дискретностью 0.0001 г.

¹ Портативный ионно-дрейфовый детектор «Кербер-Т». URL: <http://www.analizator.ru/production/ims/kerber-t/>. Дата обращения 27.01.2023. / Kerber-T portable ion drift detector. URL: <http://www.analizator.ru/production/ims/kerber-t/>. Accessed January 27, 2023.

² Газосигнализатор автоматический стационарный «Сегмент». URL: <https://www.analizator.ru/production/ims/segment/>. Дата обращения 27.01.2023. / Segment automatic stationary gas detector. URL: <https://www.analizator.ru/production/ims/segment/>. Accessed January 27, 2023.

Таблица 1. Технические характеристики ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент»

Table 1. Specifications of the Kerber-T ion drift detector (IDD) and Segment automatic stationary gas detector (ASGD)

Характеристика Characteristic	ИДД «Кербер-Т» Kerber-T IDD	ГАС «Сегмент» Segment ASGD
Диапазон детектирования малолетучих органических веществ по 2,4,6-тринитротолуолу (ТНТ), г Detection range of low-volatile organic substances for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), g	От $1.0 \cdot 10^{-11}$ до $2.0 \cdot 10^{-7}$ From $1.0 \cdot 10^{-11}$ to $2.0 \cdot 10^{-7}$	—
Предел обнаружения малолетучих органических веществ по ТНТ Detection limit of low-volatile organic substances for TNT — по твердым частицам, г — for solid particles, g — по парам, г/см ³ — for vapor, g/cm ³	Не более $1.0 \cdot 10^{-10}$ No more than $1.0 \cdot 10^{-10}$ Не более $5.0 \cdot 10^{-13}$ No more than $5.0 \cdot 10^{-13}$	—
Порог срабатывания для контролируемых веществ при нормальных климатических условиях, мг/м ³ Alarm threshold for controlled substances under normal climatic conditions, mg/m ³ — по зарину — for sarin — по зоману — for soman — по веществу типа VX — for VX-type substance — по хлору — for chlorine — по сероводороду — for hydrogen sulfide	—	$1.0 \cdot 10^{-2} \pm 30\%$ $1.0 \cdot 10^{-2} \pm 30\%$ $3.0 \cdot 10^{-3} \pm 30\%$ $1.0 \pm 30\%$ $10.0 \pm 30\%$
Способ ионизации Ionization method	Импульсный коронный разряд Pulsed corona discharge	Импульсный коронный разряд Pulsed corona discharge
Температура дрейфовой трубки, °C Drift tube temperature, °C	100	100
Время обнаружения и идентификации для всех обнаруживаемых веществ, с Time of detection and identification for all detectable substances, s	Не более 5 No more than 5	Не более 5 No more than 5
Вероятность ложного срабатывания, % Probability of false alarm, %	Не более 1 No more than 1	Не более 1 No more than 1
Время очистки детектора при загрязнении целевыми веществами в пределах диапазона детектирования, мин Detector cleaning time in the event of contamination with target substances within detection range, min	Не более 3 No more than 3	Не более 3 No more than 3

Для приготовления растворов и нанесения на пробоотборную салфетку 1–10 мкл растворов необходимых концентраций использовали дозатор марки Ленпипет Лайт (*Thermo Scientific*, Россия). В качестве пробоотборной салфетки использовали фольгу толщиной 11–15 мкм, предварительно отожженную в печи ИДД «Кербер-Т» при 180°C.

Расчеты энтальпий реакций проводили в программе ORCA 4.1.1 (*FacTs GmbH*, Германия) методом функционала плотности B3LYP³ с набором базисных функций 6-31G(d,p).

Специфика спектрометрии ионной подвижности

Метод спектрометрии ионной подвижности основан на ионизации молекул исследуемого вещества при атмосферном давлении. Сначала в разрядной камере образуются реактант-ионы, концентрация которых существенно превышает концентрацию определяемых веществ. При попадании в прибор целевых веществ реактант-ионы передают молекулам заряд по механизму химической ионизации при атмосферном давлении [9].

Образование ионов в области ионизации

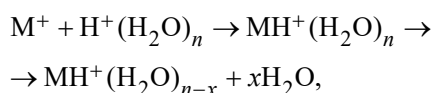
Образование реактант-ионов в отрицательной полярности при воздействии коронного разряда происходит в результате резонансного захвата электрона нейтральными молекулами, например, молекулами кислорода. Ион-молекулярные реакции с молекулами образца, приводящие к образованию продукт-ионов, могут протекать по следующей схеме:



где M — образец, $O_2^-(H_2O)_n$ — реактант-ион, $MO_2^-(H_2O)_{n-x}$ — продукт-ион, xH_2O — вода.

Этот продукт-ион может жить достаточно долго, чтобы сигнал его спектра проявился в спектре ионной подвижности, а может и претерпеть дальнейшие превращения, приводящие, например, к иону M^- .

Молекулы исследуемого вещества при столкновении с реактант-ионами в положительной полярности образуют кластерные ионы, которые превращаются в более стабильные кластерные гидратированные ионы, отщепляя молекулы воды:



где M — молекула исследуемого соединения, $H^+(H_2O)_n$ — реактант-ион, $MH^+(H_2O)_n$ — кластерный ион, $MH^+(H_2O)_{n-x}$ — ион исследуемого соединения.

Образовавшийся в этом процессе продукт-ион называют «протонированным мономером». Возможно образование протонированного димера $M_2H^+(H_2O)_n$ и других молекулярных ионов. Количество молекул воды в кластере варьируется от 1 до 3 в зависимости от природы соединения [10, 11].

Ионизированные молекулы различных веществ имеют разную скорость движения в дрейфовой камере в зависимости от их заряда, массы и эффективного сечения образовавшегося иона. Молекулярные ионы разных соединений отличаются временем прибытия τ_d к коллектору, что позволяет определить их природу. Это время пропорционально длине дрейфовой камеры L (см), обратно пропорционально градиенту электрического поля E и рассчитывается по формуле (1):

$$\tau_d = \frac{1}{K} \cdot \frac{L}{E}, \quad (1)$$

где K — коэффициент ионной подвижности, $cm^2/(V \cdot s)$.

Ионная подвижность зависит от температуры и колебаний давления. Для сравнения значений ионной подвижности, полученных в разных условиях, величины K приводят к нормальным условиям (2):

$$K_0 = \frac{KP}{760} \cdot \frac{273}{T}, \quad (2)$$

где T — температура (К) и P — давление (мм рт. ст.) в газовой атмосфере, в которой движутся ионы. K_0 называют приведенной подвижностью (или приведенным коэффициентом подвижности). В данной работе оперировали значениями приведенной ионной подвижности. Результаты представлены в виде ионограмм с вычитанием фонового спектра.

Методика работы

В процессе работы на ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент» была разработана методика регистрации и определения характеристических значений ионной подвижности. Методика математической обработки спектров подробно описана в опубликованных ранее работах [12, 13].

Спектры ионной подвижности получали при атмосферном давлении, в качестве дрейфового газа использовали окружающий воздух.

³ B3LYP — 3-параметрический обменно-корреляционный функционал Бекке–Ли–Янга–Парра. / B3LYP is the Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr exchange–correlation functional.

Трис(2-хлорэтил)амин исследовали в различных модификациях: чистое вещество, гидрохлорид и раствор гидрохлорида в воде.

Микрошприцом Agilent производства *Agilent Technologies* (США) отбирали 1, 2, 5, 8, 12 мкл насыщенного пара чистого трис(2-хлорэтил)амин в колбы объемом 25 мл.

Детектирование хлорацетофенона проводили путем отбора насыщенных паров и разбавления комнатным воздухом. Двухкомпонентным шприцом отбирали от 2 до 10 мл насыщенного пара хлорацетофенона в колбы объемом 35 мл. Концентрация насыщенного пара в газовой фазе рассчитывалась по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} \cdot RT,$$
 (3)

где p — давление насыщенного пара, V — объем, m — масса вещества, M — молекулярная масса, R — газовая постоянная, T — комнатная температура в К.

Рассчитанные по формуле (3) концентрации аналитов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Концентрации трис(2-хлорэтил)амин в газовой фазе

Table 2. Concentrations of tris(2-chloroethyl)amine in the gas phase

№	Объем насыщенного пара, мкл Saturated vapor volume, μL	Объем колбы, мл Flask volume, mL	Концентрация, мг/м ³ Concentration, mg/m ³
1	1	25	0.005
2	2	25	0.01
3	5	25	0.025
4	8	25	0.04
5	12	25	0.06

Чувствительность для гидрохлорида меньше, чем для чистого вещества, поэтому гидрохлорид измеряли путем нагревания пробоотборной салфетки с веществом на ИДД «Кербер-Т».

Концентрацию аналита C рассчитывали по формуле (4):

$$C = \frac{C_{\text{н.п.}} \cdot V_{\text{н.п.}}}{V_{\text{к}}},$$
 (4)

где $C_{\text{н.п.}}$ — концентрация насыщенного пара, $V_{\text{н.п.}}$ — объем насыщенного пара, $V_{\text{к}}$ — объем колбы.

Рассчитанные концентрации аналитов для ГАС «Сегмент» представлены в табл. 3.

Таблица 3. Концентрации хлорацетофенона, полученные на ГАС «Сегмент» в газовой фазе

Table 3. Chloroacetophenone concentrations measured with the Segment ASGD in the gas phase

№	Объем насыщенного пара, мкл Saturated vapor volume, μL	Объем колбы, мл Flask volume, mL	Концентрация, мг/м ³ Concentration, mg/m ³
1	4	35	485
2	5	35	600
3	6	35	725
4	8	35	970
5	10	35	1200

На ИДД «Кербер-Т» наблюдалась сорбция вещества при пассивном заборе пробы из колбы. Поэтому пробу вводили из шприца, под давлением вещество проходило через газовый канал, и определялся пик вещества. Концентрацию рассчитывали из предположения разбавления пробы входным потоком воздуха F объемом 500 мл/мин по формуле (5):

$$C = \frac{C_{\text{н.п.}} \cdot V_{\text{н.п.}}}{F \cdot t},$$
 (5)

где C — концентрация; $C_{\text{н.п.}}$ — концентрация вещества насыщенного пара; $V_{\text{н.п.}}$ — объем насыщенного пара; F — входной поток прибора; t — время ввода пробы.

Рассчитанные по формуле (5) концентрации аналитов для ИДД «Кербер-Т» представлены в табл. 4.

Таблица 4. Концентрации хлорацетофенона, полученные на ИДД «Кербер-Т» в газовой фазе

Table 4. Chloroacetophenone concentrations measured with the Kerber-T IDD in the gas phase

№	Объем насыщенного пара, мкл Saturated vapor volume, μL	Время ввода пробы, с Sample injection time, s	Концентрация, мг/м ³ Concentration, mg/m ³
1	3	5	300
2	4	5	400
3	5	5	500

Измерения метилмеркаптана проводили следующим образом. В колбу № 1 объемом 50 мл набрали насыщенные пары метилмеркаптана из газового баллона. Концентрацию насыщенных паров рассчитали

по уравнению Менделеева–Клапейрона. Отобрали 1 мл насыщенных паров в колбу № 2 объемом 500 мл; таким образом, разбавили насыщенные пары в 500 раз. Для получения конечных концентраций использовали пары из колбы № 2.

Далее микрошприцом Agilent отбирали 5 и 10 мкл насыщенного пара, инсулиновым шприцом отбирали 0.1, 0.25, 0.5, 1 мл насыщенного пара в колбы объемом 25 мл.

Рассчитанные концентрации аналитов по формуле (3) представлены в табл. 5.

Таблица 5. Концентрации метилмеркаптана в газовой фазе

Table 5. Methanethiol concentrations in the gas phase

№	Объем насыщенного пара колбы № 2, мкл Saturated vapor volume in flask 2, μL	Объем колбы, мл Flask volume, mL	Концентрация, $\text{мг}/\text{м}^3$ Concentration, mg/m^3
1	5	25	0.8
2	10	25	1.6
3	100	25	16
4	250	25	40
5	500	25	80
6	1000	25	160

Стеклянную колбу, содержащую воздушную смесь с определенной концентрацией аналита, помещали у пробоотборного канала спектрометра ионной подвижности на 5 с, в режиме анализа

газовой фазы прибор автоматически отбирал содержимое колбы.

Измерения проводили при изменении концентрации аналита от $0.01 \text{ мг}/\text{м}^3$ до концентрации, соответствующей давлению насыщенного пара аналита при температуре $20\text{--}25^\circ\text{C}$. В работе представлены спектры для оптимального диапазона концентраций детектирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование хлорацетофенона

Была получена серия спектров хлорацетофенона на ИДД «Кербер-Т» при различных концентрациях и проведена их математическая обработка с целью приблизительной оценки относительных количеств ионов (рис. 1). В отрицательной полярности наблюдается увеличение амплитуды одного основного пика $2.709 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при увеличении концентрации образца. В положительной полярности при увеличении концентрации увеличиваются амплитуды всех наблюдаемых сигналов, хотя амплитуда сигнала с подвижностью 1.475 более стабильна, что может говорить о кластерном характере строения иона.

Серия спектров хлорацетофенона, полученных на ГАС «Сегмент», представлена на рис. 2.

По данным методикам и условиям измерения нижний порог обнаружения хлорацетофенона на ИДД «Кербер-Т» соответствует $300 \text{ мг}/\text{м}^3$, на ГАС «Сегмент» $245 \text{ мг}/\text{м}^3$. Перспективно использование нескольких пиков для идентификации в обеих полярностях одновременно: $1.708 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $1.475 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ с отклонением в 0.7% в положительной

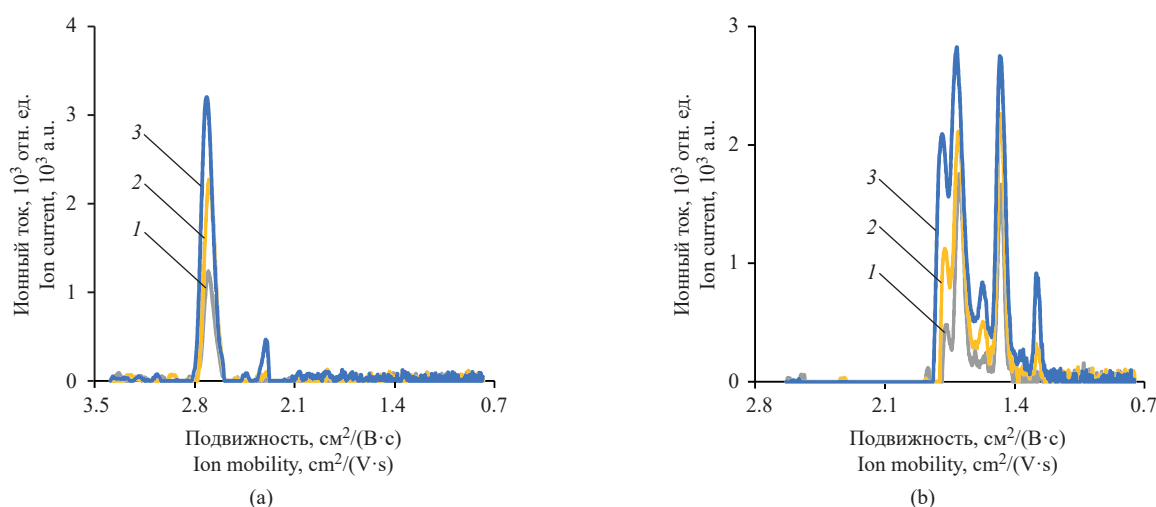


Рис. 1. Ионограммы хлорацетофенона, полученные на ИДД Кербер-Т:

(а) в отрицательной полярности, (б) в положительной полярности.

Концентрации: (1) $300 \text{ мг}/\text{м}^3$ (серая кривая), (2) $400 \text{ мг}/\text{м}^3$ (желтая кривая), (3) $500 \text{ мг}/\text{м}^3$ (синяя кривая)

Fig. 1. Ion mobility spectra of chloroacetophenone recorded with Kerber-T IDD in (a) negative and (b) positive polarity at concentrations of (1) $300 \text{ mg}/\text{m}^3$ (grey line), (2) $400 \text{ mg}/\text{m}^3$ (yellow line), and (3) $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ (dark blue line)

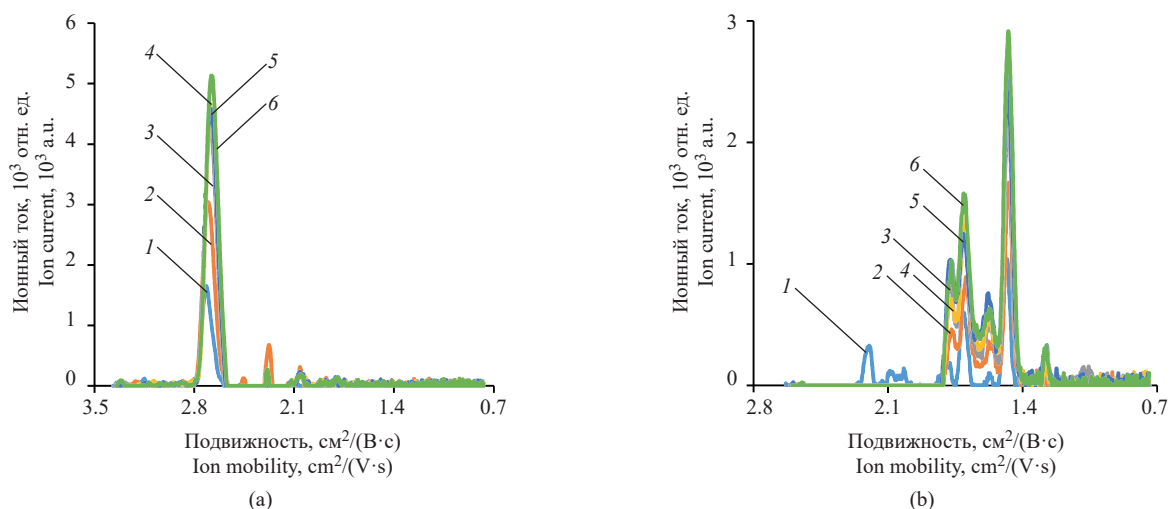


Рис. 2. Ионограммы хлорацетофенона, полученные на ГАС «Сегмент»:

(а) в отрицательной полярности, (б) в положительной полярности.

Концентрации: (1) 245 мг/м³ (голубая кривая), (2) 485 мг/м³ (оранжевая кривая), (3) 600 мг/м³ (серая кривая), (4) 725 мг/м³ (желтая кривая), (5) 970 мг/м³ (синяя кривая), (6) 1200 мг/м³ (зеленая кривая)

Fig. 2. Ion mobility spectra of chloroacetophenone recorded with the Segment ASGD in (a) negative and (b) positive polarity at concentrations of (1) 245 mg/m³ (blue line), (2) 485 mg/m³ (orange line), (3) 600 mg/m³ (gray line), (4) 725 mg/m³ (yellow line), (5) 970 mg/m³ (dark blue line), and (6) 1200 mg/m³ (green line)

полярности и $2.650 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ с отклонением 2.5% в отрицательной полярности.

Было проведено сравнение спектров ионной подвижности хлорацетофенона, ацетофенона и бромацетофенона, полученных на ИДД «Кербер-Т», для установления строения ионов (рис. 3).

В отрицательной полярности наблюдается по одному пику для галогенсодержащих соединений, подвижности пиков хлорацетофенона и бромацетофенона соответствуют хлорид-иону ($2.650 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)

и бромид-иону ($2.485 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) соответственно. В положительной полярности для ацетофенона наблюдается 3 пика 1.706 , 1.578 и $1.300 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, которые по подвижности соответствуют пикам хлор- и бромацетофенона, что говорит об одинаковом характере протонирования и, возможно, о том, что вещества ионизируются после отщепления галогенов. Однако для хлорацетофенона наблюдаются еще два пика 1.776 и $1.478 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, которые вероятно относятся к протонированным хлорпроизводным

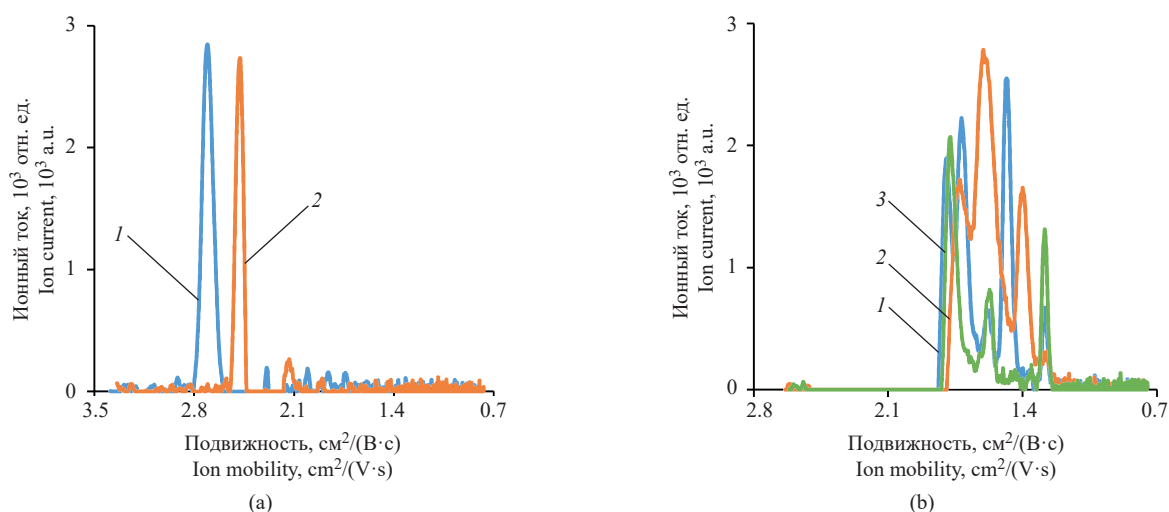


Рис. 3. Сравнительные ионограммы (1) хлорацетофенона (голубая кривая), (2) бромацетофенона (оранжевая кривая) и (3) ацетофенона (зеленая кривая) в отрицательной полярности (а) и в положительной полярности (б)

Fig. 3. Comparison of the ion mobility spectra of (1) chloroacetophenone (blue line), (2) bromoacetophenone (orange line), and (3) acetophenone (green line) in (a) negative and (b) positive polarity

ионам. Для бромацетофенона также наблюдается пик $1.397 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, который относится к протонированному бромпроизводному иону.

Были рассчитаны энтальпии реакций образующихся ионов в программе ORCA 4.1.1 методом функционала плотности B3LYP с набором базисных функций 6-31G(d,p) (табл. 6).

Наиболее энергетически выгодно образование мономерного иона с отщеплением молекулы воды. Однако образование иона с молекулой воды также возможно. Димер хлорацетофенона легко образуется. Тримеры имеют цепочечное строение, согласно расчетам они нестабильны и легко делятся на димер и мономер при столкновении с любой молекулой [12, 13]. Таким образом, наиболее вероятно присутствие сигналов мономерных и димерных ионов в спектре ионной подвижности.

Исследование трис(2-хлорэтил)амин

Спектры трис(2-хлорэтил)амин, полученные на ИДД «Кербер-Т», представлены на рис. 4.

В отрицательной полярности наблюдается нестабильность для сигналов хлорид-иона. В положительной полярности есть ярко выраженный характеристический сигнал с подвижностью $1.512 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, отнесенный к протонированию по атому азота. В результате проведенных измерений была определена оптимальная концентрация детектирования, равная 0.04 mg/m^3 .

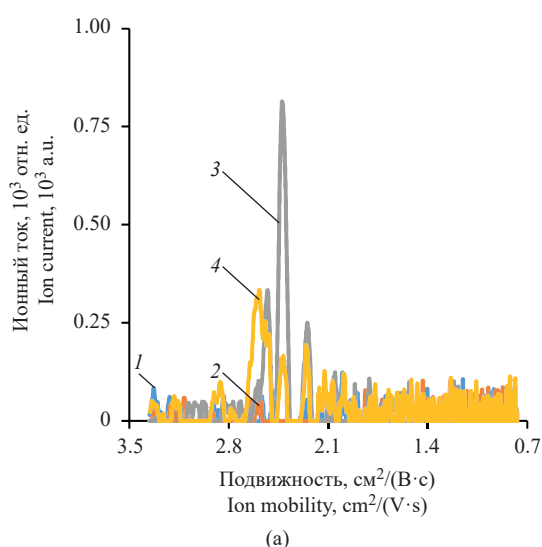


Таблица 6. Энтальпии образования ионов хлорацетофенона

Table 6. Enthalpies of formation of chloroacetophenone ions

Структура молекулярного иона Structure of molecular ion	Энтальпия образования, кДж/моль Enthalpy of formation, kJ/mol
	-148.9
	-85.2
	-88.3

Серия спектров образцов трис(2-хлорэтил)амин, полученных на ГАС «Сегмент», представлена на рис. 5.

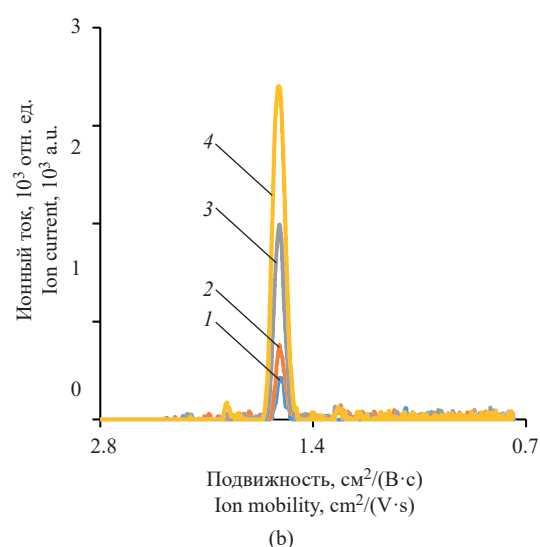


Рис. 4. Ионограммы трис(2-хлорэтил)амин, полученные на ИДД «Кербер-Т»:

(а) в отрицательной полярности, (б) в положительной полярности.

Концентрации: (1) 0.01 mg/m^3 (голубая кривая), (2) 0.025 mg/m^3 (оранжевая кривая), (3) 0.04 mg/m^3 (серая кривая), (4) 0.06 mg/m^3 (желтая кривая)

Fig. 4. Ion mobility spectra of tris(2-chloroethyl)amine recorded with Kerber-T IDD in (a) negative and (b) positive polarity at concentrations of (1) 0.01 mg/m^3 (blue line), (2) 0.025 mg/m^3 (orange line), (3) 0.04 mg/m^3 (gray line), and (4) 0.06 mg/m^3 (yellow line)

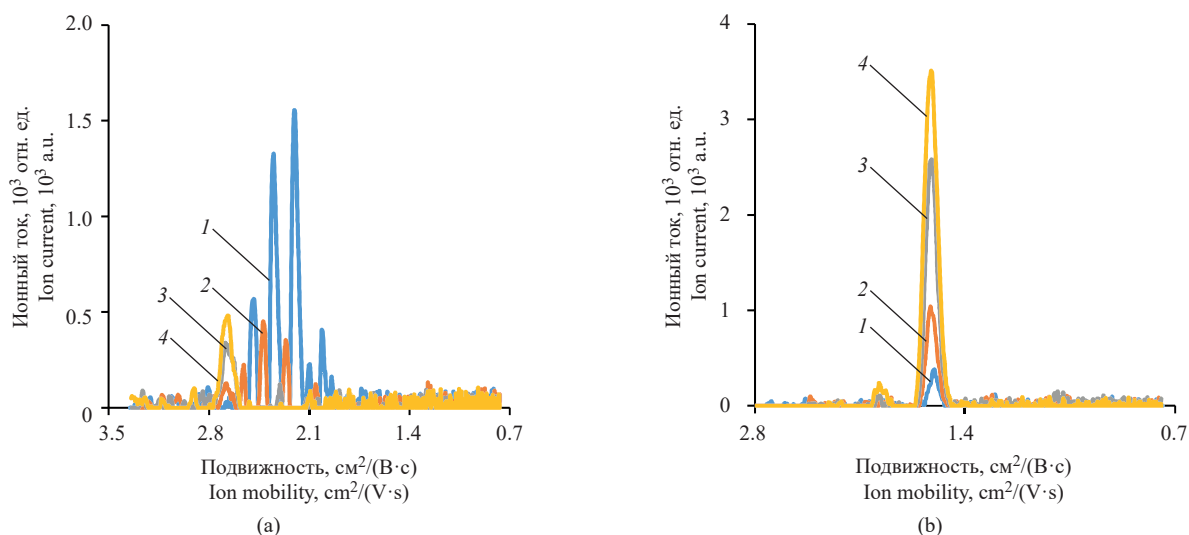
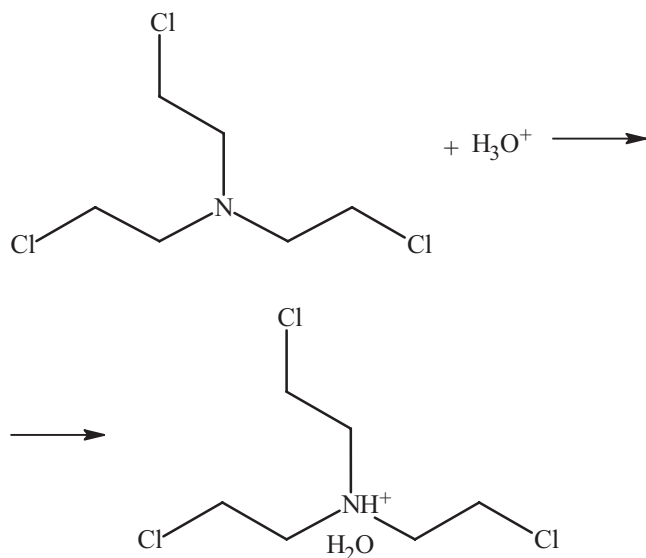


Рис. 5. Ионограммы трис(2-хлорэтил)амин, полученные на ГАС «Сегмент»: (а) в отрицательной полярности, (б) в положительной полярности. Концентрации: (1) 0.01 мг/м³ (голубая кривая), (2) 0.025 мг/м³ (оранжевая кривая), (3) 0.04 мг/м³ (серая кривая), (4) 0.06 мг/м³ (желтая кривая)

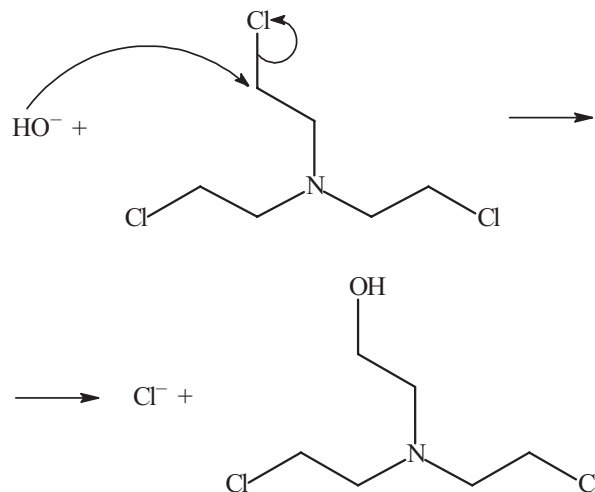
Fig. 5. Ion mobility spectra of tris(2-chloroethyl)amine recorded with the Segment ASGD in (a) negative and (b) positive polarity at concentrations of (1) 0.01 mg/m³ (blue line), (2) 0.025 mg/m³ (orange line), (3) 0.04 mg/m³ (gray line), and (4) 0.06 mg/m³ (yellow line)

В отрицательной полярности наблюдается рост сигнала с подвижностью 2.650 см²/(В·с) с увеличением концентрации, который относится к иону хлороводорода. Также присутствуют другие сигналы хлора и отклонение фоновых пиков, однако они нестабильны. В положительной полярности есть ярко выраженный характеристический сигнал с подвижностью 1.512 см²/(В·с), который соответствует сигналу трис(2-хлорэтил)амин, полученному на ИДД «Кербер-Т».

Ионизация в положительной полярности предполагается по атому азоту со следующим механизмом:



Ионизация в отрицательной полярности происходит по атому хлора:



Возможно образование димеров и тримеров хлора, а также ассоциация с молекулами воды по атому водорода.

Трис(2-хлорэтил)амин можно использовать при растворении в воде его гидрохлорида и последующего ввода в системы водоснабжения. Поэтому были проведены исследования растворов гидрохлорида в воде на ИДД «Кербер-Т» (рис. 6): 1 мкл водного раствора наносили на пробоотборную салфетку, дожидались высыхания воды и устанавливали салфетку в прибор.

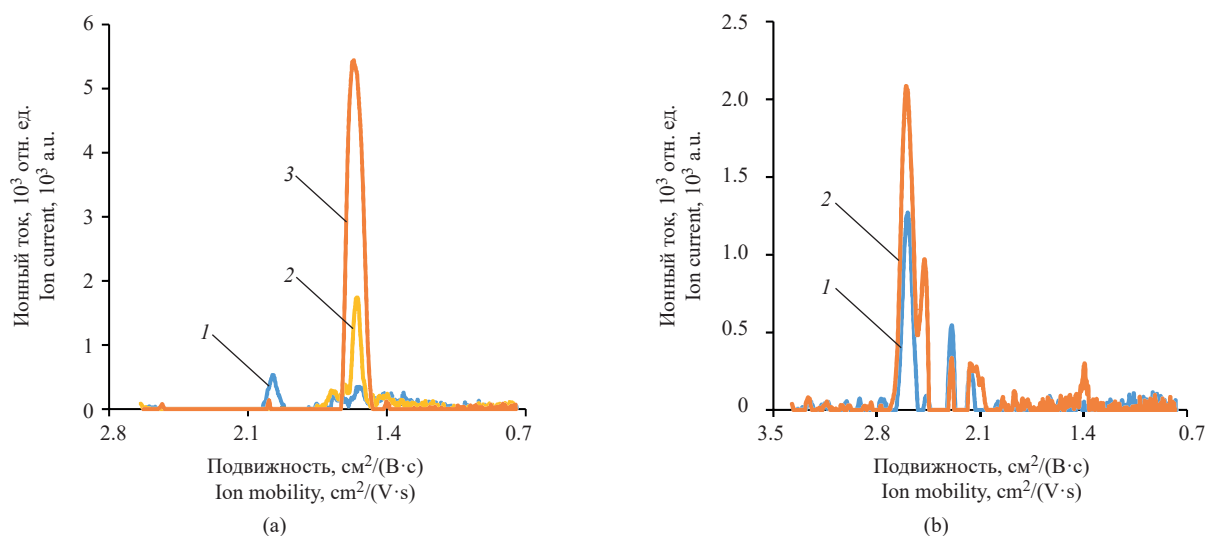


Рис. 6. Ионограммы трис(2-хлорэтил)амин, полученные на ИДД «Кербер-Т»: (а) в отрицательной полярности, (б) в положительной полярности. Массы: (1) 2 нг (голубая кривая), (2) 70 нг (желтая кривая), (3) 200 нг (оранжевая кривая)

Fig. 6. Ion mobility spectra of tris(2-chloroethyl)amine recorded with the Kerber-T IDD in (a) negative and (b) positive polarity at weights of (1) 2 ng (blue line), (2) 70 ng (yellow line), and (3) 200 ng (orange line)

Минимальный предел обнаружения на салфетке составляет 2 нг. При увеличении значений на порядок амплитуда пиков достигает своего максимального значения и далее не увеличивается. Минимальным пределом обнаружения с амплитудой 300 отн. ед. в парах над водным раствором является концентрация раствора 10^{-4} моль/л.

Ионная подвижность в положительной полярности для вещества, его гидрохлорида, паров над

водным раствором и измерениями с салфетки одинакова и составляет $1.512 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

Исследование метилмерктана

Серия спектров метилмерктана на ИДД «Кербер-Т» представлена на рис. 7. В отрицательной полярности наблюдается увеличение амплитуды двух основных пиков с подвижностями 2.175 и $2.075 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ при

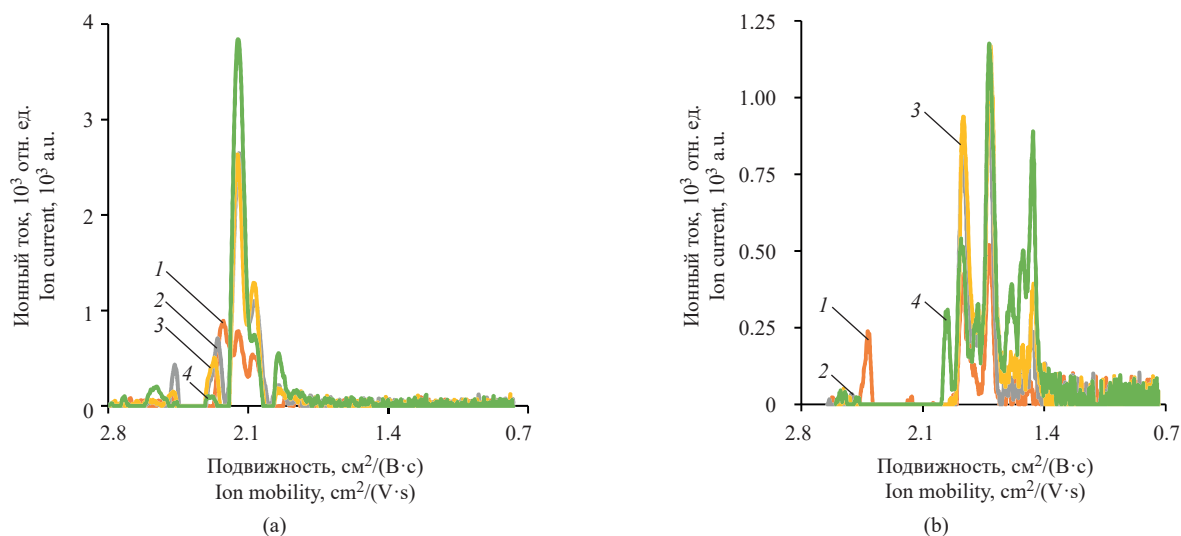


Рис. 7. Ионограммы метилмерктана, полученные на ИДД «Кербер-Т»: (а) в отрицательной полярности, (б) в положительной полярности. Концентрации: (1) 1.6 mg/m^3 (оранжевая кривая), (2) 16 mg/m^3 (серая кривая), (3) 40 mg/m^3 (желтая кривая), (4) 160 mg/m^3 (зеленая кривая)

Fig. 7. Ion mobility spectra of methanethiol recorded with Kerber-T IDD in (a) negative and (b) positive polarity at concentrations of (1) 1.6 mg/m^3 (orange line), (2) 16 mg/m^3 (gray line), (3) 40 mg/m^3 (yellow line), and (4) 160 mg/m^3 (green line)

увеличении концентрации образца. В положительной полярности до концентрации 40 мг/м^3 преобладает сигнал с подвижностью $1.869 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, при увеличении концентрации начинают преобладать сигналы с подвижностями 1.715 и $1.470 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Нижний порог обнаружения метилмеркаптана на ИДД «Кербер-Т» соответствует 1.6 мг/м^3 . Для сигнала с подвижностью $2.243 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ не хватает разрешения, он сливается с пиком $2.175 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и образует один пик. Также наблюдается перетекание от третьего фоновых пика через $2.243 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ к пику $2.175 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Сложная динамика спектра затрудняет определение метилмеркаптана только по отрицательной полярности. Представляется разумным использование нескольких пиков для идентификации в обеих полярностях одновременно.

Серия спектров метилмеркаптана, полученных на ГАС «Сегмент», представлена на рис. 8.

Измерения метилмеркаптана показали хорошую сходимость сигналов по подвижности и амплитуде пиков. Перспективно использование значения сигнала ионной подвижности $2.150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с отклонением в 0.7% в отрицательной полярности, а также сигналов с подвижностями 1.882 и $1.721 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с отклонением 0.7% в положительной полярности. Сигналы с подвижностями $2.075 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для отрицательной полярности и $1.470 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в положительной полярности имеют небольшие амплитуды, поэтому их можно рассматривать как дополнительные аналитические пики.

Было проведено сравнение спектра ионной подвижности сероводорода, метилмеркаптана и этилмеркаптана для установления строения ионов (рис. 9).

В отрицательной полярности наблюдается отдельно стоящий пик с подвижностью $2.900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в области легких ионов, для него наиболее вероятно образование HS^- . Также есть 2 сходящихся пика метилмеркаптана и сероводорода с подвижностями 2.243 и $2.150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и отдельно стоящий пик этилмеркаптана с подвижностью $2.020 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Сигнал с подвижностью $2.243 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ может быть обусловлен образованием частицы H-S-S^- при воздействии коронного разряда.

Поскольку в баллоне сухой воздух, а фон комнаты более влажный, то при подключении к прибору воздушной смеси из баллона этилмеркаптана образуется сигнал с подвижностью $2.030 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Поэтому первый сигнал в положительной полярности в спектре этилмеркаптана не является характерным. На ионограмме метилмеркаптана и этилмеркаптана в положительной полярности определяется пик с подвижностью $1.882 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, соответствующий сигналу сероводорода. В положительной полярности наблюдается ряд пиков с примерно одинаковой периодичностью изменения ионной подвижности, что является основанием для соответствия пиков мономерному и димерному строению ионов метил- и этилмеркаптана.

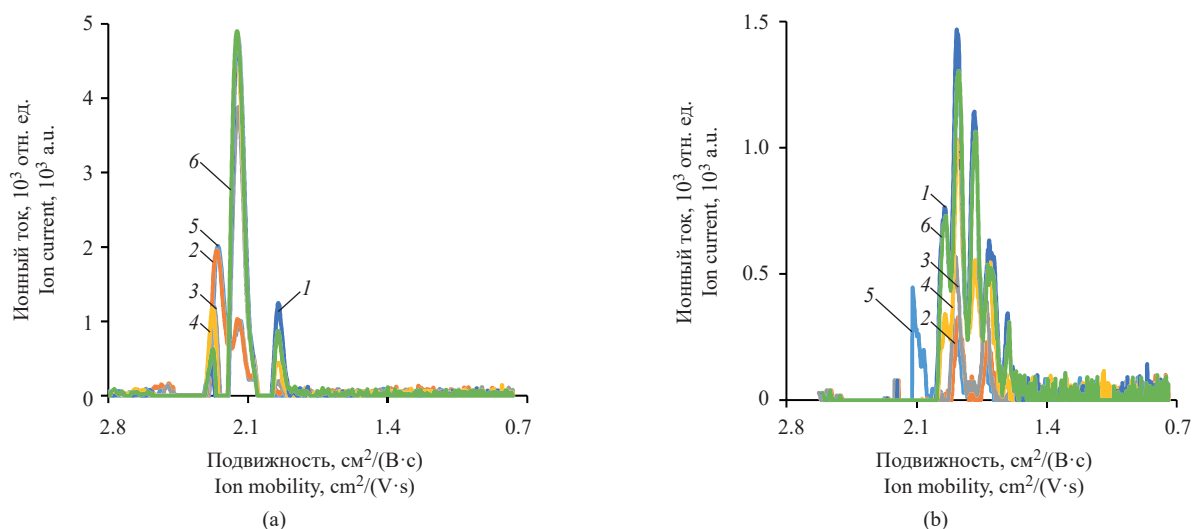


Рис. 8. Ионограммы метилмеркаптана, полученные на ГАС «Сегмент»:

(а) в отрицательной полярности, (б) в положительной полярности.

Концентрации: (1) 0.8 мг/м^3 (синяя кривая), (2) 1.6 мг/м^3 (оранжевая кривая), (3) 16 мг/м^3 (серая кривая), (4) 40 мг/м^3 (желтая кривая), (5) 80 мг/м^3 (голубая кривая), (6) 160 мг/м^3 (зеленая кривая)

Fig. 8. Ion mobility spectra of methanethiol recorded with the Segment ASGD in (a) negative and (b) positive polarity at concentrations of (1) 0.8 mg/m^3 (dark blue line), (2) 1.6 mg/m^3 (orange line), (3) 16 mg/m^3 (gray line), (4) 40 mg/m^3 (yellow line), (5) 80 mg/m^3 (blue line), and (6) 160 mg/m^3 (green line)

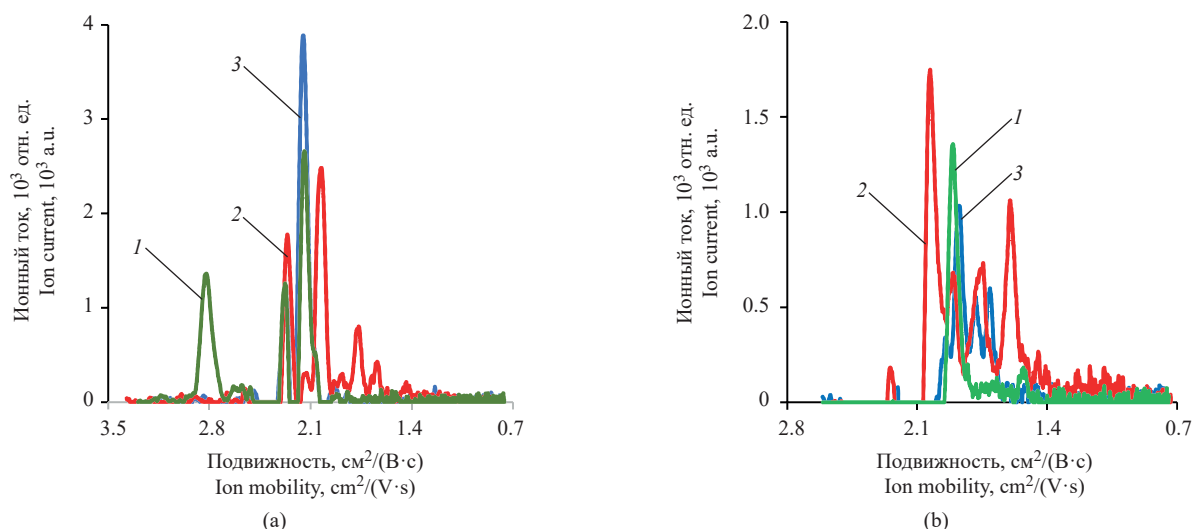


Рис. 9. Сравнительная ионограммы (1) сероводорода (зеленая кривая), (2) метилмеркаптана (красная кривая) и (3) этилмеркаптана (синяя кривая), полученные на ГАС «Сегмент» в отрицательной полярности (а) и в положительной полярности (б)

Fig. 9. Comparison of the ion mobility spectra of (1) hydrogen sulfide (green line), (2) ethanethiol (red line), and (3) methanethiol (dark blue line) recorded with the Segment ASD in (a) negative and (b) positive polarity

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования были получены спектры ионной подвижности при различных концентрациях паров хлорацетофенона, метилмеркаптана и трис(2-хлорэтил)амин в газовой фазе. Установлено, что значения ионной подвижности для всех исследованных соединений одинаковы как для ИДД «Кербер-Т», так и для ГАС «Сегмент», что позволяет равнозначно использовать приборы для контроля воздуха. Чувствительность ГАС «Сегмент» выше, поскольку предел обнаружения веществ ниже. Все исследованные вещества группы АХОВ могут быть детектированы спектрометрами ионной подвижности при аналитически значимых концентрациях на уровне 10^{-2} мг/м³. Даны рекомендации по использованию сигналов в базе данных веществ ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент». Исследование спектров ионной подвижности и определение структуры ионов было проведено впервые.

Для хлорацетофенона могут быть использованы значения сигнала ионной подвижности $2.650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с отклонением в 2.5% в отрицательной полярности, а также сигналов с подвижностями 1.706 и $1.478 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в положительной полярности с отклонением 0.7%.

Для трис(2-хлорэтил)амин оправдана установка значений ионной подвижности в положительной полярности $1.512 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с интервалом допуска 0.7% и в отрицательной полярности $2.650 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с расширенным интервалом допуска не менее 2.5%, т.к. сигнал в данной области спектра сильно зависит от внешних факторов: температуры, влажности и атмосферного давления.

Для метилмеркаптана наиболее характерными сигналами являются значения ионной подвижности $2.150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с отклонением в 0.7% в отрицательной полярности, а также сигналов с подвижностями 1.882 и $1.721 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с отклонением 0.7% в положительной полярности.

Полученные сигналы для соединений позволяют установить детектирование по нескольким пикам одновременно, что может служить хорошим фильтром для ложноположительных срабатываний.

Работа может иметь практическое значение в предотвращении террористических актов, контроле воздуха рабочей зоны на производстве и иных угрозах жизни и здоровью людей. Внесение новых данных по значениям ионной подвижности вышеуказанных веществ в базу данных спектрометров ионной подвижности ИДД «Кербер-Т» и ГАС «Сегмент» способствует замещению импортных аналогов устройств контроля воздуха.

Благодарности

Работа выполнена в рамках программы развития «Приоритет-2030» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и за счет финансовой поддержки ООО «Модус».

Acknowledgments

The work was performed in the framework of the “Priority-2030” development program of the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia and financially supported by Modus.

Вклад авторов

Д.А. Александрова — разработка методологии, проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников, написание и редактирование текста статьи.

Т.Б. Меламенд — разработка методологии, проведение экспериментальных исследований, обработка экспериментальных данных, написание и редактирование текста статьи.

Е.П. Баберкина — разработка концепции научной работы, разработка методологии, написание и редактирование текста статьи.

Е.С. Осина — анализ литературных источников, разработка методологии.

Л.А. Лузенина — проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников.

А.А. Каплин — проведение экспериментальных исследований.

Р.В. Якушин — консультация по вопросам методологии и проведения исследования.

А.Е. Коваленко — консультация по вопросам практического применения результатов и проведения исследования.

Г.В. Цаплин — консультация по вопросам методологии, свойствам органических веществ, органическому синтезу.

Ю.Б. Синькевич — консультация по вопросам методологии, свойствам органических веществ, органическому синтезу.

А.А. Фенин — консультация по вопросам методологии и проведения исследования, расчет энтальпий реакций.

Ю.Р. Шалтаева — консультация по вопросам методологии и проведения исследования.

В.В. Беляков — консультация по вопросам методологии и проведения исследования.

А.О. Шабля — определение объектов исследования, обеспечение оборудованием и консультация по приборной базе.

А.Г. Сазонов — определение объектов исследования, обеспечение оборудованием и консультация по приборной базе.

Authors' contributions

D.A. Aleksandrova — methodology development, conducting experiments, analysis of literary sources, writing and editing the text of the article.

T.B. Melamed — methodology development, conducting experiments, processing experimental data, writing and editing the text of the article.

E.P. Baberkina — developing the scientific work concept, methodology development, writing and editing the text of the article.

E.S. Osinova — analysis of literary sources, methodology development.

L.A. Luzenina — conducting experiments, analysis of literary sources.

A.A. Kaplin — conducting experiments.

R.V. Yakushin — offering consultations on methodology and research.

A.E. Kovalenko — offering consultations on the results practical application and research.

G.V. Tsaplin — offering consultations on methodology, properties of organic substances, and organic synthesis.

Yu.B. Sinkevich — offering consultations on methodology, properties of organic substances, and organic synthesis.

A.A. Fenin — offering consultations on methodology and research, calculation of enthalpies of reactions.

Ju.R. Shaltaeva — offering consultations on methodology and research.

V.V. Belyakov — offering consultations on methodology and research.

A.O. Shablya — determination of research objects, provision of equipment, and consultation on the instrument base.

A.G. Sazonov — determination of research objects, provision of equipment, and consultation on the instrument base.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mäkinen M.A., Anttalainen O.A., Sillanpää M.E. Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents. *Anal. Chem.* 2010;82(23):9594–9600. <https://doi.org/10.1021/ac100931n>
2. Yamaguchi S., Asada R., Kishi Sh., Sekioka R., Kitagawa N., Tokita K., Yamamoto S., Seto Y. Detection performance of a portable ion mobility spectrometer with ⁶³Ni radioactive ionization for chemical warfare agents. *Forensic Toxicol.* 2010;28(2):84–95. <https://doi.org/10.1007/s11419-010-0092-z>
3. Hernandez-Mesa M., Ropartz D., Garcia-Campana A.M., Rogniaux H., Dervilly-Pinel G., Le Bizec B. Ion mobility spectrometry in food analysis: Principles, current applications and future trends. *Molecules.* 2019;24(15):2706. <https://doi.org/10.3390/molecules24152706>
4. Jafari M.T., Khayamian T., Shaer V., Zarei N. Determination of veterinary drug residues in chicken meat using corona discharge ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2007;581(1): 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.005>
5. Hashemian Z., Mardihallaj A., Khayamian T. Analysis of biogenic amines using corona discharge ion mobility spectrometry. *Talanta.* 2010;81(3):1081–1087. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.001>

REFERENCES

1. Mäkinen M.A., Anttalainen O.A., Sillanpää M.E. Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents. *Anal. Chem.* 2010;82(23):9594–9600. <https://doi.org/10.1021/ac100931n>
2. Yamaguchi S., Asada R., Kishi Sh., Sekioka R., Kitagawa N., Tokita K., Yamamoto S., Seto Y. Detection performance of a portable ion mobility spectrometer with ⁶³Ni radioactive ionization for chemical warfare agents. *Forensic Toxicol.* 2010;28(2):84–95. <https://doi.org/10.1007/s11419-010-0092-z>
3. Hernandez-Mesa M., Ropartz D., Garcia-Campana A.M., Rogniaux H., Dervilly-Pinel G., Le Bizec B. Ion mobility spectrometry in food analysis: Principles, current applications and future trends. *Molecules.* 2019;24(15):2706. <https://doi.org/10.3390/molecules24152706>
4. Jafari M.T., Khayamian T., Shaer V., Zarei N. Determination of veterinary drug residues in chicken meat using corona discharge ion mobility spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 2007;581(1): 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.005>
5. Hashemian Z., Mardihallaj A., Khayamian T. Analysis of biogenic amines using corona discharge ion mobility spectrometry. *Talanta.* 2010;81(3):1081–1087. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.001>

6. Allers M., Schaefer Ch., Ahrens A., Schlottmann F., Hitzemann M., Kobelt T., Zimmermann S., Hetzer R. Detection of volatile toxic industrial chemicals with classical ion mobility spectrometry and high-kinetic energy ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.* 2022;94(2):1211–1220. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c04397>
7. Смолин Ю.М., Кобцев Б.Н., Новоселов Н.П. Метод спектрометрии ионной подвижности для обнаружения химических загрязнений окружающей среды. *Вестник ТГТУ.* 2009;15(3):620–628.
8. Krylova N., Krylov E., Eiceman G.A., Stone J.A. Effect of moisture on the field dependency of mobility for gas-phase ions of organophosphorus compounds at atmospheric pressure with field asymmetric ion mobility spectrometry. *J. Phys. Chem. A.* 2003;107(19):3648–3654. <https://doi.org/10.1021/jp0221136>
9. Eiceman G.A., Kapras Z., Hill H.H. *Ion Mobility Spectrometry*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press; 2014. 444 p.
10. Borsdorf H., Eiceman G.A. Ion mobility spectrometry: Principles and applications. *Appl. Spectroscopy Rev.* 2006;41(4): 323–375. <https://doi.org/10.1080/05704920600663469>
11. Marquez-Sillero I., Aguilera-Herrador E., Cardenas S., Valcarcel M. Ion-mobility spectrometry for environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 2011;30(5): 677–690. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.12.007>
12. Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Баберкина Е.П., Коваленко А.Е., Кузнецов Вл. Вит., Кузнецов Вит. Вл., Фенин А.А., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В. Спектрометрия ионной подвижности имидазола и возможности его определения. *Журн. аналит. химии.* 2021;76(11):989–996. <https://doi.org/10.31857/S0044450221110025>
13. Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Баберкина Е.П., Фенин А.А., Осина Е.С., Коваленко А.Е., Якушин Р.В., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В., Зыкова Д.И. Спектрометрия ионной подвижности N-метилимидазола и возможности его определения. *Тонкие Химические Технологии.* 2021;16(6):512–525. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-512-525>
6. Allers M., Schaefer Ch., Ahrens A., Schlottmann F., Hitzemann M., Kobelt T., Zimmermann S., Hetzer R. Detection of volatile toxic industrial chemicals with classical ion mobility spectrometry and high-kinetic energy ion mobility spectrometry. *Anal. Chem.* 2022;94(2):1211–1220. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c04397>
7. Smolin Yu.M., Kobtsev B.N., Novoselov N.P. Ion mobility spectrometry technique for chemical environmental contamination detection. *Vestnik TSTU = Transactions TSTU.* 2009;15(3):620–628 (in Russ.).
8. Krylova N., Krylov E., Eiceman G.A., Stone J.A. Effect of moisture on the field dependency of mobility for gas-phase ions of organophosphorus compounds at atmospheric pressure with field asymmetric ion mobility spectrometry. *J. Phys. Chem. A.* 2003;107(19):3648–3654. <https://doi.org/10.1021/jp0221136>
9. Eiceman G.A., Kapras Z., Hill H.H. *Ion Mobility Spectrometry*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press; 2014. 444 p.
10. Borsdorf H., Eiceman G.A. Ion mobility spectrometry: Principles and applications. *Appl. Spectroscopy Rev.* 2006;41(4): 323–375. <https://doi.org/10.1080/05704920600663469>
11. Marquez-Sillero I., Aguilera-Herrador E., Cardenas S., Valcarcel M. Ion-mobility spectrometry for environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* 2011;30(5): 677–690. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.12.007>
12. Aleksandrova D.A., Melamed T.B., Baberkina E.P. *et al.* Ion Mobility Spectrometry of Imidazole and Possibilities of Its Determination. *J. Anal. Chem.* 2021;76(11):1282–1289. <https://doi.org/10.1134/S1061934821110022> [Original Russian Text: Aleksandrova D.A., Melamed T.B., Baberkina E.P., Kovalenko A.E., Kuznetsov V.I. Vit., Kuznetsov V.I. Vit., Fenin A.A., Shaltaeva Yu.R., Belyakov V.V. Ion Mobility Spectrometry of Imidazole and Possibilities of Its Determination. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii.* 2021;76(11):989–996 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450221110025>]
13. Aleksandrova D.A., Melamed T.B., Baberkina E.P., Fenin A.A., Osinova E.S., Kovalenko A.E., Yakushin R.V., Shaltaeva Yu.R., Belyakov V.V., Zykova D.I. Ion mobility spectrometry of N-methylimidazole and possibilities of its determination. *Tonk. Khim. Technol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(6):512–525. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-512-525>

Об авторах

Александрова Дарья Алексеевна, аспирант, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9); инженер-химик, ООО «Модус» (117638, Россия, Москва, Варшавское шоссе, д. 56, стр. 2). E-mail: dasha-25.2012@yandex.ru. Scopus Author ID 57208706352, SPIN-код РИНЦ 7704-8764, <https://orcid.org/0000-0001-8389-3964>

Меламед Татьяна Борисовна, магистрант, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: melamed.tanya@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 8891-1910, <https://orcid.org/0000-0002-6457-2417>

Баберкина Елена Петровна, к.х.н., доцент, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: bettycka@mail.ru. Scopus Author ID 56636782900, SPIN-код РИНЦ 3168-3801, <https://orcid.org/0000-0002-9226-3478>

Осинова Екатерина Сергеевна, аспирант, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: osinova_kat@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 9063-6384, <https://orcid.org/0000-0003-4088-6822>

Лузенина Лидия Андреевна, студент, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: luzenina.la@muctr.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0103-2771>

Каплин Артем Александрович, студент, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: kaplin.artem@ya.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1928-5651>

Якушин Роман Владимирович, к.т.н., доцент, кафедра органической химии, декан факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: yakushin@muctr.ru. Scopus Author ID 56974245100, ResearcherID A-5116-2014, SPIN-код РИНЦ 7201-2016, <https://orcid.org/0000-0003-2923-5471>

Коваленко Алексей Евгеньевич, к.т.н., доцент, кафедра экспертизы в допинг- и наркоконтроле, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: aekov@muctr.ru. Scopus Author ID 57208702823, SPIN-код РИНЦ 9105-5046, <https://orcid.org/0000-0002-8412-0311>

Цаплин Григорий Валерьевич, ассистент, кафедра химии и технологии органического синтеза, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: tsaplingv@muctr.ru. Scopus Author ID 57202814506, SPIN-код РИНЦ 2276-9939, <https://orcid.org/0000-0001-9469-2682>

Синькевич Юрий Борисович, учебный мастер, кафедра химии и технологии органического синтеза, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: sinkevich_y@mail.ru. Scopus Author ID 16029689600, <https://orcid.org/0000-0001-5987-7673>

Фенин Анатолий Александрович, старший преподаватель, кафедра химии высоких энергий и радиозологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9). E-mail: fenin@muctr.ru. Scopus Author ID 16202751400, ResearcherID T-9318-2017, <https://orcid.org/0000-0002-5193-3607>

Шалтаева Юлия Ринатовна, старший преподаватель, отделение нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике офиса образовательных программ (414), Институт нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике, ФГАОУ ВО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, Россия, Москва, Каширское ш., д. 31). E-mail: YRShaltayeva@mephi.ru. Scopus Author ID 56018762000, SPIN-код РИНЦ 8644-7631, <https://orcid.org/0000-0002-9856-6031>

Беляков Владимир Васильевич, к.т.н., доцент, отделение нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике офиса образовательных программ (414), Институт нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике, ФГАОУ ВО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, Россия, Москва, Каширское ш., д. 31). E-mail: VVBelyakov@mephi.ru. Scopus Author ID 7103252626, SPIN-код РИНЦ 5436-8927, <https://orcid.org/0000-0002-0236-1243>

Шабля Алексей Олегович, заместитель генерального директора, ООО «Модус» (117638, Россия, Москва, Варшавское шоссе, д. 56, стр. 2). E-mail: a.shablya@analizator.ru. <https://orcid.org/0000-0002-4605-945X>

Сазонов Андрей Гаврилович, генеральный директор, ООО «Модус» (117638, Россия, Москва, Варшавское шоссе, д. 56, стр. 2). E-mail: kerber@analizator.ru. <https://orcid.org/0009-0008-1540-6739>

About the authors

Daria A. Aleksandrova, Postgraduate Student, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia); Chemical Engineer, Modus (56-2, Varshavskoe sh., Moscow, 117638, Russia). E-mail: dasha-25.2012@yandex.ru. Scopus Author ID 57208706352, RSCI SPIN-code 7704-8764, <https://orcid.org/0000-0001-8389-3964>

Tatiana B. Melamed, Master Student, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: melamed.tanya@gmail.com. RSCI SPIN-code 8891-1910, <https://orcid.org/0000-0002-6457-2417>

Elena P. Baberkina, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: bettycka@mail.ru. Scopus Author ID 56636782900, RSCI SPIN-code 3168-3801, <https://orcid.org/0000-0002-9226-3478>

Ekaterina S. Osinova, Postgraduate Student, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: osinova_kat@mail.ru. RSCI SPIN-code 9063-6384, <https://orcid.org/0000-0003-4088-6822>

Lidiya A. Luzenina, Student, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: luzenina.l.a@muctr.ru. <https://orcid.org/0000-0002-0103-2771>

Artem A. Kaplin, Student, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: kaplin.artem@ya.ru. <https://orcid.org/0000-0003-1928-5651>

Roman V. Yakushin, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Dean of the Faculty of Chemical and Pharmaceutical Technologies and Biomedical Products, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: yakushin@muctr.ru. Scopus Author ID 56974245100, ResearcherID A-5116-2014, RSCI SPIN-code 7201-2016, <https://orcid.org/0000-0003-2923-5471>

Aleksey E. Kovalenko, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Expertise in Doping and Drug Control, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: aekov@muctr.ru. Scopus Author ID 57208702823, RSCI SPIN-code 9105-5046, <https://orcid.org/0000-0002-8412-0311>

Grigory V. Tsaplin, Assistant, Department of Chemistry and Technology of Organic Synthesis, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: tsaplingv@muctr.ru. Scopus Author ID 57202814506, RSCI SPIN-code 2276-9939, <https://orcid.org/0000-0001-9469-2682>

Yuri B. Sinkevich, Training Master, Department of Chemistry and Technology of Organic Synthesis, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: sinkevich_y@mail.ru. Scopus Author ID 16029689600, <https://orcid.org/0000-0001-5987-7673>

Anatoliy A. Fenin, Senior Lecturer, Department of High Energy Chemistry and Radioecology, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 1125047, Russia). E-mail: fenin@muctr.ru. Scopus Author ID 16202751400, ResearcherID T-9318-2017, <https://orcid.org/0000-0002-5193-3607>

Julia R. Shaltaeva, Senior Lecturer, Division of Nanotechnologies in Electronics, Spintronics and Photonics, Office of Academic Programs (414), Institute of Nanoengineering in Electronics, Spintronics and Photonics, National Research Nuclear University MEPhI (31, Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia). E-mail: YRShaltayeva@mephi.ru. Scopus Author ID 56018762000, RSCI SPIN-code 8644-7631, <https://orcid.org/0000-0002-9856-6031>

Vladimir V. Belyakov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Division of Nanotechnologies in Electronics, Spintronics and Photonics, Office of Academic Programs (414), Institute of Nanoengineering in Electronics, Spintronics and Photonics, National Research Nuclear University MEPhI (31, Kashirskoe sh., Moscow, 115409, Russia). E-mail: VVBelyakov@mephi.ru. Scopus Author ID 7103252626, RSCI SPIN-code 5436-8927, <https://orcid.org/0000-0002-0236-1243>

Aleksey O. Shablya, Deputy General Director, Modus (56-2, Varshavskoe sh., Moscow, 117638, Russia). E-mail: a.shablya@analizator.ru. <https://orcid.org/0000-0002-4605-945X>

Andrey G. Sazonov, General Director, Modus (56-2, Varshavskoe sh., Moscow, 117638, Russia). E-mail: kerber@analizator.ru. <https://orcid.org/0009-0008-1540-6739>

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом
университете.

119454, РФ, Москва, пр-т Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 30.10.2024.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 11.5.

Тираж 100 экз. Заказ № 1759.

Printed in MIREA – Russian Technological
University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on October 30, 2024.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 11.5.

100 copies. Order no. 1759.

Подписку на печатную версию журнала

Тонкие химические технологии = *Fine Chemical Technologies*
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,
www.akc.ru.

Подписной индекс: **36924**.

Subscription to the

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = *Fine Chemical Technologies*
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,
www.akc.ru.

Subscription index: **36924**.

