

ISSN 2782-1900

**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**



**ТОМ 7
ВЫПУСК**

**2
2026**

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 7
Выпуск 2**

Ярославль 2026

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

«ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:

Д.Б. БЕРЕЗИН (акад. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

Заместитель главного редактора:

И.Г. АБРАМОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Ответственный секретарь:

Ж.В. ЧИРКОВА (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Редакционная коллегия:

М.И. БАЗАНОВ (академик РАЕН, академик АИН им. А.М. Прохорова,
д-р хим. наук, профессор, г. Иваново)

А.Н. БЛАЗНОВ (д-р техн. наук, доц., г. Бийск)

Н.А. БРАГИНА (д-р хим. наук, доц., г. Москва)

Н.Е. ГАЛАНИН (д-р хим. наук, доц., г. Иваново)

Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.А. ИЛЬИН (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

М.К. ИСЛЯЙКИН (член-корр. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

А.Б. КАПРАНОВА (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль),

М.В. КЛЮЕВ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

А.В. КОЛОБОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.Д. КОТОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль)

Е.Р. КОФАНОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

Н.Н. КРУК (д-р физ.-мат. наук, доц., г. Минск, Республика Беларусь)

Е.А. КУРГАНОВА (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

А.В. КУСТОВ (д-р хим. наук, г. Иваново).

А.Е. ЛЕБЕДЕВ (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль)

В.Е. МАЙЗЛИШ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново)

Т.Е. НИКИФОРОВА (д-р хим. наук, доц., г. Иваново)

Н.А. ПОЛИТАЕВА (академик МАНЭБ, д-р техн. наук, проф., г. Санкт-Петербург)

П.Б. РАЗГОВОРОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль)

С.М. САФАРМАМАДОВ (д-р хим. наук, проф., г. Душанбе, Республика Таджикистан)

М.Е. СОЛОВЬЕВ (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль),

А.В. ТАРАСОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)

М.Ю. ТАРШИС (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль)

С.И. ФИЛИМОНОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)

Редакторы:

Е.С. Макарова, Ж.В. Чиркова

Английский перевод:

Л.А. Тюкина

Компьютерная вёрстка:

А.С. Фролов

Корректор:

Е.С. Макарова

Учредитель и адрес редакции:

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»
150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88

http:

chemintech.ru

ISSN

2782-1900

Зарегистрирован:

ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020

Периодичность:

4 раза в год

Форма:

цифровое издание

Подписка и распространение:

свободный доступ

Представитель редакции:

Абрамов Игорь Геннадьевич
Телефон +7 (4852) 443547;
abramovig@ystu.ru

Представитель технической поддержки:

Фролов Александр Сергеевич
frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY
TOWARDS TECHNOLOGY
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 7
Issue 2**

Yaroslavl 2026

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL FROM CHEMISTRY TOWARDS TECHNOLOGY STEP-BY-STEP

EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	Zh.V. CHIRKOVA (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Editorial Team:	M.I. BAZANOV (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Academician of the AIN named after A.M. Prokhorov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo) A.N. BLAZNOV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Biysk) N.A. BRAGINA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Moscow) N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) N.E. GALANIN (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAYKIN (Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl) M.V. KLYUEV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) E.R. KOFANOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. KOLOBOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.D. KOTOV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.N. KRUK (Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor, Minsk, Republic of Belarus) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Ivanovo) A.E. LEBEDEV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) T.E. NIKIFOROVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) N.A. POLITAYEVA (Academician of the International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (MANEB), Doctor of Technical Sciences, Prof., St. Petersburg) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.M. SAFARMAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Republic of Tajikistan) M.E. SOLOVIEV (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.Yu. TARSHIS (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
Editors:	E.S. Makarova, Zh.V. Chirkova
English translation:	L.A. Tyukina
Computer layout:	A.S. Frolov
Proofreader:	E.S. Makarova
Founder; editorial office address:	Yaroslavl State Technical University 150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 8 Шетнев А.А., Константинова А.С., Романычева А.А., Байков С.В., Силин А.М.,
Калашиников П.Н., Ивановский С.И., Корсаков М.К.
Синтез, флуоресцентные и антибактериальные свойства
N-(2'-аминоарил)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов
- 16 Старостин М.В., Малинина А.В., Карпов Д.С., Овчинников К.Л., Алдошин А.С.,
Колобов А.В.
Синтез имидов 4,6-дифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой
кислоты
- 25 Шубина А.А., Орлова Т.Н.
Координационное соединение лантана(III) с габапентином: способ получения и
терапевтический потенциал
- 36 Юсифова Ю.Р., Фирстова А.А., Лебедев А.С.
Перспективный подход к синтезу 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов
- 44 Ситанов Д.В., Разговоров П.Б., Блинов Д.И., Лебедев Д.А.
Перспективы диэлектрического барьерного разряда для диагностики и
контроля металлов в водоемах Ивановской области
- 55 Бакланов М.Н., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г., Кобяков С.В., Попов Н.А.
Механохимическое воздействие на продукты дробеметной очистки слитков
лигатур V-Al с целью их использования для синтеза композитов на основе Al
- 67 Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Леонтьев А.В.
Определение энергетического и эксергетического коэффициентов полезного
действия рекуперативных теплообменников
- 74 Назаров В.И., Макаренков Д.А., Родина С.А., Костяева К.С., Кузнецов А.Е.,
Василенко В.А.
Исследование процесса прессования отходов пивоварения в роторном
грануляторе с плоской матрицей для технологического цикла утилизации



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 86 *A.A. Shetnev, A.S. Konstantinova, A.A. Romanycheva, S.V. Baykov, A.M. Silin, P.N. Kalashnikov, S.I. Ivanovskiy, M.K. Korsakov*
Synthesis, fluorescent and antibacterial properties of *N*-(2'-aminoaryl)-substituted 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones
- 93 *M.V. Starostin, A.V. Malinina, D. S. Karpov, K.L. Ovchinnikov, A.S. Aldoshin, A.V. Kolobov*
Synthesis of imides of 4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid
- 102 *A.A. Shubina, T.N. Orlova*
Lanthanum(III) with gabapentin coordination compound: method of preparation and therapeutic potential
- 112 *Yu.R. Yusifova, A.A. Firstova, A.S. Lebedev*
The promising approach to the synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles
- 120 *D.V. Sitanov, P.B. Razgovorov, D.I. Blinov, D.A. Lebedev*
Prospects for the use of dielectric barrier discharge for diagnostics and monitoring of metals in water bodies in the Ivanovo region
- 131 *M.N. Baklanov, D.A. Eselevich, V.G. Shevchenko, S.V. Kobaykov, N.A. Popov*
Mechanochemical treatment of shot-blasting cleaning products of V–Al master alloy ingots for synthesis of Al-based composites
- 143 *V.K. Leontiev, O.N. Korableva, A.V. Leontiev*
Determination of the energy and exergy efficiency coefficients of recuperative heat exchangers
- 150 *V.I. Nazarov, D.A. Makarenkov, S.A. Rodina, K.S. Kostyaeva, A.E. Kuznetsov, V.A. Vasilenko*
The briquetting process of brewery waste in a rotary granulator with a flat die in the technological recycling



Научная статья

УДК 547.793

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-08-15

СИНТЕЗ, ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА N-(2'-АМИНОАРИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛ-5(4H)-ОНОВ

А.А. Шетнев¹, А.С. Константинова², А.А. Романычева¹, С.В. Байков¹,
А.М. Силин², П.Н. Калашников², С.И. Ивановский², М.К. Корсаков¹

Шетнев Антон Андреевич, канд. хим. наук, ст. научный сотрудник; Константинова Анна Сергеевна, научный сотрудник; Романычева Анна Александровна, научный сотрудник; Байков Сергей Валентинович, ст. научный сотрудник; Силин Александр Маркович, студент; Калашников Павел Николаевич, студент; Ивановский Сергей Александрович, старший научный сотрудник; Корсаков Михаил Константинович, ведущий научный сотрудник.

¹ФГБОУ ВО «Санкт Петербургский государственный университет», Институт химии, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26, a.shetnev@spbu.ru

²ФГБОУ ВО «Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского», 150066, Ярославская область, г. Ярославль, ул. Республиканская, д. 108/1

Ключевые слова:

оксадиазол-5(4H)-он, восстановление, хлорид олова (II), антибактериальная активность, флуоресценция

Аннотация. Синтезирован ряд из восьми новых 2'-аминоарилоксадиазол-5(4H)-онов по реакции восстановления соответствующих нитропроизводных хлоридом олова (II). Изучены антибактериальные и флуоресцентные свойства производных. Найдено соединение с умеренной антибактериальной активностью в отношении чувствительного штамма грамположительной бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 (3-амино-4-(3-(3,4-дихлорфенил)-5-оксо-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)-бензонитрил, МИК 64 мкг/мл). Соединения продемонстрировали слабые флуоресцентные свойства при облучении светом $\lambda = 355$ нм.

Для цитирования:

Шетнев А.А., Константинова А.С., Романычева А.А., Байков С.В., Силин А.М., Калашников П.Н., Ивановский С.И., Корсаков М.К. Синтез, флуоресцентные и антибактериальные свойства N-(2'-аминоарил)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-онов // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 8-15. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>

Введение

1,2,4-Оксадиазол-5(4H)-оны – один из важных классов органических соединений, благодаря своей структурной схожести с амидной и сложноэфирной группами и многообразию биологических свойств относят к привилегированным структурам в медицинской химии [1]. На ядре 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-она базируется антигипертензивное средство – азилсартан, противодиабетический препарат алениглипрон, находящийся на 2 фазе клинических испытаний [2].



Актуальным является исследование ряда данных соединений в качестве антибактериальных [3], противовирусных [4], противовоспалительных и нейроактивных [5] агентов.

Производные 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-она могут быть получены разнообразными методами, ведущую роль среди которых играют реакции циклизации амидоксимов с C1-электрофильными реагентами (КДИ, хлорформиаты, карбодиимиды) [6-9]. Классический подход с *O*-ацилированием и циклодегидратацией остаётся наиболее универсальным, причём современные модификации позволяют проводить эти превращения очень эффективно (суперосновные системы, микроволновое облучение) [10, 11].

Применительно к реакциям функционализации 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онон нами ранее был предложен каталитический метод *N*-арилирования *NH*-кислот ряда 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онон и 1,3,4-оксадиазол-2(3*H*)-онон с использованием симметричных и несимметричных диарилидониевых солей в присутствии CuI в качестве катализатора [12]. Кроме того, были исследованы варианты некаталитического *N*-арилирования 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онон в условиях классического активированного ароматического нуклеофильного замещения [13].

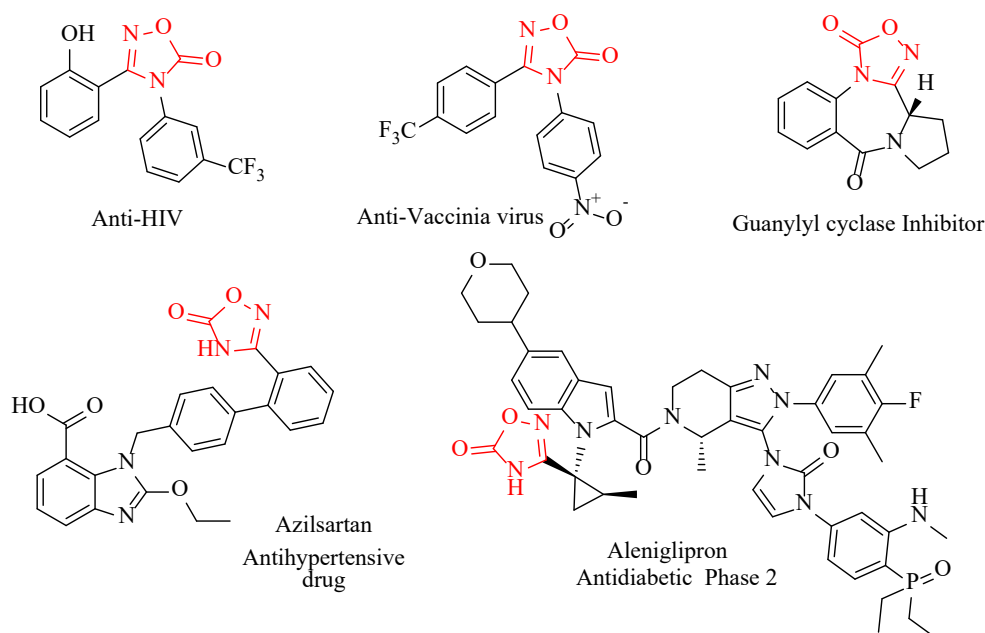


Рис. 1. Примеры биологически-активных соединений класса 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онон.

С целью расширения химического пространства доступных оксадиазол-5(4*H*)-онон в настоящей работе проведен синтез ариламинопроизводных и исследование их антибактериальных и фотофизических свойств.

Основная часть

Были исследованы возможности по восстановлению синтезированных ранее нитроарилпроизводных 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онон **1** [13] (Рис.2).

Сложность заключалась в поиске путей селективного превращения нитрогруппы в аминапроизводные без разрушения лабильного в восстановительных условиях оксадиазолонового цикла. Было показано, что использование каталитических методов



гидрирования H_2 на 5-10% Pd/C приводит предположительно к раскрытию цикла и получению смеси линейных амидиновых структур.

В то же время установлено, что использование в качестве восстановителя хлорида олова(II) в смеси соляная кислота – этанол по методу, близкому к литературным источникам [14, 15] приводит к селективному восстановлению нитрогруппы нитроарилпроизводных 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов без затрагивания гетероциклического ядра.

Возможности применения данного подхода продемонстрированы в ходе синтеза 8-ми аминопроизводных **2** (Рис. 2).

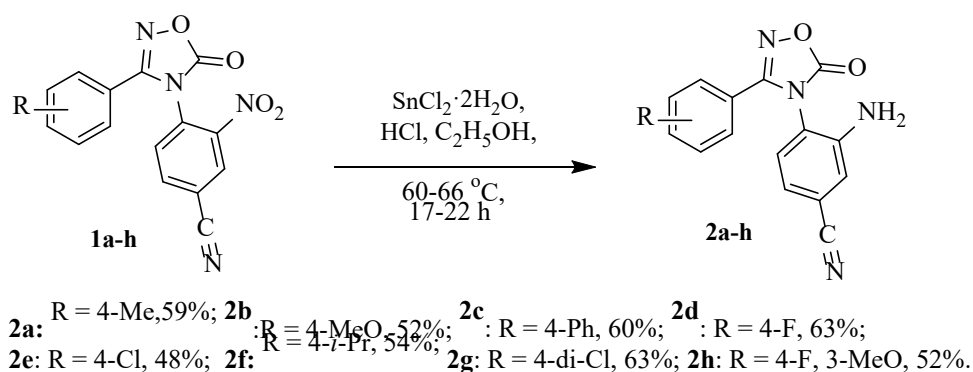


Рис. 2. Схема синтеза и выходы *N*-(2'-аминоарил)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов.

Предложенная методика обеспечивала умеренные 48-63%-ные выходы продуктов высокой чистоты без дополнительной очистки.

Фотофизические свойства. Для семи полученных соединений **2b-2h** были записаны спектры флуоресценции растворов при облучении светом длиной волны $\lambda_{ex} = 355\ nm$ (Рис.3).

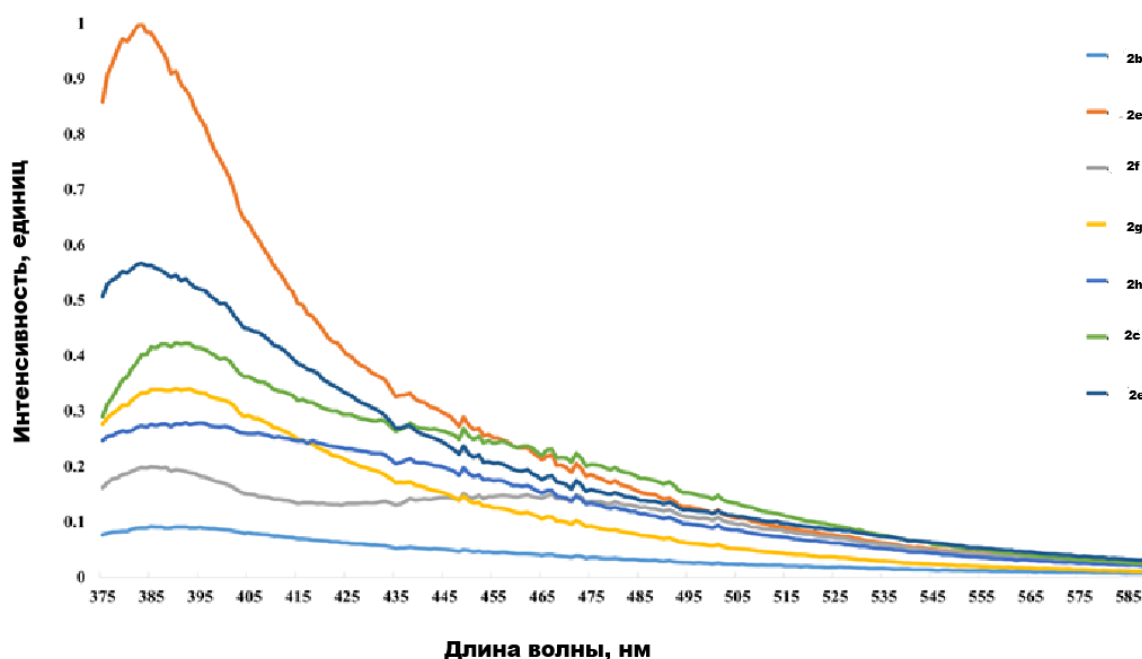


Рис. 3. Спектры флуоресценции метанольных растворов соединений **2b-2h**.



Таблица 1. Фотофизические свойства *N*-(2'-аминоарил)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов при облучении светом $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм

ID	R	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$	Φ_{em}	τ_{obs}
2b	4-MeO	395	0.88%	0.155
2c	H	394	1.43%	0.114
2d	4-F	394	0.32%	0.107
2d	4-F	460	0.32%	0.144
2e	4-Cl	395	0.11%	0.108
2f	4- <i>i</i> Pr	395	0.41%	0.118
2g	3,4-di-Cl	395	0.56%	0.13
2h	3-F, 3-MeO	393	1.02%	0.165

Установлено, что все протестированные соединения проявили умеренные флуоресцентные свойства. Квантовые выходы флуоресценции (Φ_{em}) находятся в диапазоне 0.11–1.43%, что характерно для соединений с эффективными безизлучательными процессами (например, внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия в триплетное состояние). Максимальный квантовый выход наблюдается для **2c** ($R = \text{H}$, 1.43%) и **2h** ($R = 3\text{-F}$, 3-OMe, 1.02%). Показано, что положение максимума эмиссии ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$) слабо зависит от заместителя R. Для всех соединений, за исключением **2d** (второй пик при 460 нм), эмиссия лежит в узкой области **393–395 нм**. Это указывает на то, что эмиссия, вероятно, исходит из одного и того же хромофорного фрагмента (1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-она, сопряжённого с ариламиногруппой). В основном состоянии и в возбуждённом синглетном состоянии заместители в *пара*- или *мета*-положениях арильного кольца не вызывают значимого сольватохромного или индуктивного сдвига. Соединение **2d** демонстрирует два эмиссионных пика с одинаковым квантовым выходом (0.32%) и длиной волны 394 нм, характерной для всех исследованных соединений и батохромно-сдвинутую полосу 460 нм. Наблюдаемые времена жизни (τ_{obs}) находятся в наносекундном диапазоне (0.1–0.17 нс) и характерны для флуоресценции с небольшой стоксовой потерей и высокой скоростью безизлучательной дезактивации ($k_{\text{nr}} \gg k_{\text{r}}$). Стоит отметить, что наибольшее τ_{obs} наблюдается у соединения **2h** (3-F, 4-OMe 0.165 нс), которое также имеет повышенный Φ_{em} , и объясняется подавлением вращения аминогруппы *мета*-заместителем. Наименьшее τ_{obs} наблюдается у **2e** (Cl, 0.108 нс) с минимальным Φ_{em} , что связано с наличием “тяжелого” атома хлора, усиливающего спин-орбитальное взаимодействие.

Антибактериальная активность. Полученная серия была протестирована на наличие антибактериальной активности методом двойных серийных разведений с использованием турбидиметрического контроля роста микроорганизмов [16]. В качестве тест-объектов был выбран релевантный штамм грамм-положительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 и *Escherichia coli* C1 в качестве представителя грамм-отрицательных микроорганизмов. На основании полученных данных по определению минимальной ингибирующей концентрации (МИК) для серии *N*-(2'-аминоарил)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4*H*)-онов можно зафиксировать отсутствие широкого спектра действия. Большинство исследованных соединений (**2a–2f**, **2h**)



не проявили антибактериальной активности ни в отношении грамположительного *S. aureus* ATCC-25923, ни в отношении грамотрицательного *E. coli* C1 вплоть до максимальной тестированной концентрации 256 мкг/мл. Только одно соединение – **2g** (с 3,4-дихлорфенильным заместителем) – показало измеримую активность в отношении *S. aureus* (МИК = 64 мкг/мл), что классифицируется как умеренное или слабое ингибирование роста. В отношении *E. coli* данное соединение также было неактивно (МИК > 256 мкг/мл). Ни одно из соединений серии не подавляло рост *E. coli* C1 в исследованном диапазоне концентраций, что может свидетельствовать о низкой проницаемости соединений через внешнюю мембрану грамотрицательных бактерий.

Экспериментальная часть

В работе были использованы коммерчески доступные реактивы фирмы Maclin, Arcos и Химмед. Тонкослойная хроматография осуществлялась на пластинках «Sorbfil ПТСХ-П-В-УФ», элюент толуол: ацетон: петролейный эфир, 60:100:100.

Температуры плавления измерялись с помощью прибора для определения температуры плавления Reach Devices RD-MP (производитель Китай). Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР зарегистрированы на спектрометре Varian 400 Unity Plus (производитель США), растворитель: $\text{DMSO}-d_6$. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов были выбраны сигналы остаточных протонов растворителя в ^1H ЯМР (δ Н 2.50 м.д.) или ^{13}C ЯМР (δ С 39.5 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана, форма сигналов с – синглет, д – дублет, т – триплет, дд – дублет дублетов, тд – триплет дублетов, м – мультиплет. Масс-спектры высокого разрешения записаны на приборе Bruker Daltonics MicrOTOF-II (производитель США), метод ионизации – электрораспыление (ESI), температура источника ионизации – 180 °С, элюент – метанол. Исходные соединения **1a–h** были получены по методике [13].

Методика получения N-(2'-аминоарил)замещенных 2a, c-g. В конической колбе смешивали при комнатной температуре N-(2'-нитроарил)производное **1** (300 мг, 1 экв.) и этанол (3 мл). Затем при охлаждении на водяной бане к суспензии порционно прибавляли раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.5 экв) в концентрированной HCl (0.80 мл). После этого перемешивали реакционную массу при охлаждении на водяной бане в течение 10-15 мин. Далее нагревали реакционную массу до температуры 60-66 °С, выдерживали при заданной температуре в течение 17-22 ч. По истечении указанного времени охлаждали реакционную массу до комнатной температуры. Перемешивали реакционную массу в течение 2.0-2.5 ч при температуре 20-25 °С. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали его на фильтре этанолом 3 раза по 0.5 мл. После этого промывали осадок водой (2 раза по 2 мл), каждый раз тщательно перемешивая осадок на фильтре. Сушили осадок при 50 °С в сушильном шкафу при атмосферном давлении. В случае соединения **2f**, продукт перекристаллизовывали из этанола.

3-Амино-4-(5-оксо-3-(*n*-толил)-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)бензонитрил (2a). Выход 0.16 г (59 %), светло-бежевый порошок, т. пл. 225-227 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.30 с (3H, CH_3), 6.30 с (2H, NH_2), 6.89 д (1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.10 с (1H, Ar), 7.28 кв (4H, Ar, J 7.9 Гц), 7.36 д (1H, Ar, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.64, 114.15, 119.04, 119.30,



120.02, 120.95, 128.16, 130.22, 132.16, 142.70, 147.71, 158.20, 158.44. Масс-спектр, m/z : 293.1031 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{13}N_4O_2^+$: 293.1033).

3-Амино-4-(3-(4-метоксифенил)-5-оксо-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)бензонитрил (2b). Выход 0.14 г (52 %), бледно-желтый порошок, т. пл. 155–157 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.76 с (3H, CH_3O), 6.26 с (2H, NH_2), 6.90 д (1H, Ar, J 7.9 Гц), 6.99 д (2H, Ar, J 8.2 Гц), 7.12 с (1H, Ar), 7.35 д (3H, Ar, J 7.9 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.06, 114.16, 115.18, 115.76, 119.10, 119.30, 120.12, 129.88, 132.19, 147.74, 158.12, 158.26, 162.49. Масс-спектр, m/z : 309.0985 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{16}H_{13}N_4O_3^+$: 309.0982).

3-Амино-4-(5-оксо-3-фенил-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)бензонитрил (2c). Выход 0.17 г (63 %), бледно-желтый порошок, т. пл. 223–225 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.29 с (2H, NH_2), 6.89 д (1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.11 с (1H, Ar), 7.37 д (1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.41–7.47 м (4H, Ar), 7.52–7.55 м (1H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 114.19, 119.05, 119.32, 119.91, 123.82, 128.26, 129.66, 132.16, 132.56, 147.71, 158.18, 158.43. Масс-спектр, m/z : 279.0875 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{15}H_{11}N_4O_2^+$: 279.0877).

3-Амино-4-(3-(4-фторфенил)-5-оксо-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)бензонитрил (2d). Выход 0.17 г (63 %), бледно-желтый порошок, т. пл. 236–238 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.27 с (2H, NH_2), 6.91 д (1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.11 с (1H, Ar), 7.33 т (2H, Ar, J 8.9 Гц), 7.39 д (1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.46–7.49 м (2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 114.27, 116.92, 117.15, 119.08 д (J 5.7 Гц), 119.39, 119.67, 120.35, 130.99 д (J 9.2 Гц), 132.16, 147.66, 157.70, 158.11, 163.38, 165.87. Масс-спектр, m/z : 297.0781 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{15}H_{10}FN_4O_2^+$: 297.0782).

3-Амино-4-(3-(4-хлорфенил)-5-оксо-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)бензонитрил (2e). Выход 0.13 г (48 %), бледно-желтый порошок, т. пл. 204–206 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.27 (2H, NH_2), 6.91 д (1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.10 с (1H, Ar), 7.38–7.43 м (3H, Ar), 7.55 д (2H, Ar, J 8.2 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 114.29, 119.10 д (J 7.6 Гц), 119.41, 119.58, 122.67, 129.96, 130.10, 132.12, 137.57, 147.57 д (J 6.7 Гц), 157.65, 158.07. Масс-спектр, m/z : 313.0490 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{15}H_{10}ClN_4O_2^+$: 313.0487).

3-Амино-4-(3-(4-изопропилфенил)-5-оксо-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)бензонитрил (2f). Выход 0.12 г (54 %), бледно-желтый порошок, т. пл. 186–188 °С. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.15 с (3H, CH_3), 1.17 с (3H, CH_3), 2.89 п (пентет) (1H, CH, J 6.9 Гц), 6.28 с (2H, NH_2), 6.90 дд (1H, Ar, J 8.1, 1.4 Гц), 7.12 с (1H, Ar), 7.31–7.38 м (5H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 24.06 д (J 4.7 Гц), 33.99, 114.22, 119.09, 119.31, 120.08, 121.30, 127.68, 128.18, 132.20, 147.73, 153.24, 158.27. Масс-спектр, m/z : 321.1349 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{18}H_{17}N_4O_2^+$: 321.1346).

3-Амино-4-(3-(3,4-дихлорфенил)-5-оксо-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)бензонитрил (2g). Выход 0.17 г (63 %), бледно-желтый порошок, т. пл. 278–280 °С (разл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 6.29 с (2H, NH_2), 6.95 (1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.12 с (1H, Ar), 7.35 д (1H, Ar, J 8.5 Гц), 7.44 д (1H, Ar, J 8.0 Гц), 7.65 с (1H, Ar), 7.77 д (1H, Ar, J 8.4 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 114.45, 118.99, 119.26, 119.49, 124.23, 128.40, 130.14, 132.12, 132.25, 132.54, 135.74, 147.57, 156.70, 157.94. Масс-спектр, m/z : 347.0099 $[M + H]^+$ (вычислено для $C_{15}H_9Cl_2N_4O_2^+$: 347.0097).



3-Амино-4-(3-(3-фтор-4-метоксифенил)-5-оксо-1,2,4-оксадиазол-4(5H)-ил)бензонитрил (2h). Выход 0.14 г (52 %), бледно-желтый порошок, т. пл. 223–225 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.85 с (3H, CH_3O), 6.30 с (2H, NH_2), 6.93 д (1H, Ar, J 8.1 Гц), 7.13 с (1H, Ar), 7.17 д (1H, Ar, J 8.8 Гц), 7.24–7.28 м (2H, Ar), 7.40 д (1H, Ar, J 8.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 56.91, 114.33, 115.01, 115.54, 115.83–115.90 м, 119.05, 119.29 д (18.3 Гц), 119.80, 125.52, 132.20, 147.72, 150.33, 150.68 д (J 10.0 Гц), 152.78, 157.24, 158.15. Масс-спектр, m/z : 327.0886 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FN}_4\text{O}_3^+$: 327.0888).

Заключение

Разработана методика синтеза *N*-(2'-аминоарил)замещенных 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-онов из соответствующих нитропроизводных, обеспечивающая 48-63%-ные выходы целевых продуктов. Полученные *N*-(2'-аминоарил)замещённые 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-оны при возбуждении светом с длиной волны 355 нм демонстрировали свойства слабых флуорофоров ($\Phi_{\text{em}} < 1.5\%$ и $\tau < 0.2$ нс) и могут рассматриваться как потенциальные лабильные флуоресцентные метки. Соединение **2d** заслуживает отдельного теоретического расчёта для объяснения двойной эмиссии в спектре. Соединение **2g** показало антимикробную активность против чувствительного штамма *S. aureus* (МИК 64 мкг/мл) и может быть рассмотрено как стартовое соединение для разработки нового антибактериального хемотипа на основе производных *N*-арил 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-оновых.

Финансовая поддержка

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 126022017742-6.

Список источников

1. Pace A., Pierro P. The new era of 1,2,4-oxadiazoles. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7(21), 4337. DOI: 10.1039/b908937c
2. Mao T., Meng Q., Zhang H., Zhang J.J., Shi S., Guan Z., Jiang X., Zhang F., Lei H., Lin X. 760-P: Discovery of GSK-1290, a Highly Potent, Orally Available, Novel Small Molecule GLP-1 Receptor Agonist. *Diabetes*, 2023, 72, 760-P. DOI: 10.2337/db23-760-P
3. Ohmoto K., Okuma M., Yamamoto T., Kijima H., Sekioka T., Kitagawa K., Yamamoto S., Tanaka K., Kawabata K., Sakata A., Imawaka H., Nakai H., Toda M. Design and Synthesis of New Orally Active Inhibitors of Human Neutrophil Elastase. *Bioorg. Med. Chem.*, 2001, 9, 1307–1323. DOI: 10.1016/s0968-0896(01)00007-4
4. Semenov A. V., Baykov S. V., Soldatova N. S., Geyl K. K., Shetnev A. A., Boyarskiy V. P., Postnikov P. S. Expanding the antiviral arsenal: N-arylated 1, 2, 4-oxadiazol-5 (4H)-ones show high activity against orthopoxviruses. *Europ. J. Med. Chem.*, 2025, 118124. DOI: 10.1016/j.ejmech.2025.118124
5. Kumar R., Yadav R. K., Mazumder A., Salahuddin, Kukreti N., Singh H., Khan F., Singh S. K. Insights into adopted synthetic approaches for 1,2,4-oxadiazoles: A review. *Synth. Commun.*, 2023, 53(21), 1761–1783. DOI: 10.1080/00397911.2023.2256008
6. Deegan T. L., Nitz T. J., Cebzanov D., Pufko D. E., Porco J. A. Jr. Parallel synthesis of 1,2,4-oxadiazoles using CDI activation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1999, 9(2), 209–212. DOI: 10.1016/s0960-894x(98)00712-4
7. Ispikoudi M., Litinas K.E., Fylaktakidou K.C. A Convenient Synthesis of 5-Amino-Substituted 1,2,4-Oxadiazole Derivatives via Reactions of Amidoximes with Carbodiimides. *Heterocycles*, 2008, 75(6), 1321–1328. DOI: 10.3987/com-08-11340



8. **Neves Filho R. A. W., Bezerra N. M. M., Guedes J. M., Srivastava R. M.** An easy synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles from carboxylic acids and arylamidoximes mediated by ethyl chloroformate. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, 20(7), 1365–1369. DOI: 10.1590/s0103-50532009000700023
9. **Phakhodee W., Duangkamol C., Wiriya, N., Pattarawarapan M.** A convenient one-pot synthesis of N-substituted amidoximes and their application toward 1,2,4-oxadiazol-5-ones. *RSC Adv.*, 2018, 8(67), 38281–38288. DOI: 10.1039/c8ra08207c
10. **Porcheddu A., Cadoni R., De Luca L.** A fast and efficient one-pot microwave assisted synthesis of variously di-substituted 1,2,4-oxadiazoles. *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9(21), 7539. DOI: 10.1039/c1ob06055d
11. **Baykov S.V., Sharonova T., Osipyan A. T., Rozhkov S.S., Shetnev A.A., Smirnov A. V.** A convenient and mild method for 1,2,4-oxadiazole preparation: cyclodehydration of O-acylamidoximes in the superbase system MOH/DMSO. *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57(26), 2898–2900. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.05.071
12. **Soldatova N., Semenov A., Geyl K., Baykov S., Shetnev A., Konstantinova A., Korsakov M., Yusubov M., Postnikov P.** Copper-Catalyzed Selective N-Arylation of Oxadiazolones by Diaryliodonium Salts. *Adv. Synth. Catal.*, 2021, 363, 1–12. DOI: 10.1002/adsc.202100426
13. **Konstantinova A.S., Shetnev A.A., Volobueva A.S., Korsakov M.K.** N-Arylation of 1,2,4- and 1,3,4-Oxadiazolones under Activated Aromatic Nucleophilic Substitution Conditions. *Russ. J. Org. Chem.*, 2023, 59, 1874–1883. DOI: 10.1134/S1070428023110052
14. **Shinichi Y., Yamazaki S.** A DFT Study of Reduction of Nitrobenzene to Aniline with SnCl₂ and Hydrochloric Acid. *J. Phys Org Chem.*, 2016, 29(7), 361–367. DOI: 10.1002/poc.3543
15. **Bellamy F.D., Ou K.** Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Stannous Chloride in Non Acidic and Non Aqueous Medium. *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25(8), 839–842. DOI: 10.1016/s0040-4039(01)80041-1.
16. **Gasilina, O.A., Romanycheva, A.A., Shetnev, A.A. Korsakov M.K.** Synthesis, Antibacterial, and Antimonooxidase Activity of 4-(2-Methyl-1,3-oxazol-5-yl)benzenesulfonamide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2023, 93, 2749–2755. DOI: 10.1134/S1070363223110038

Поступила в редакцию 29.04.2026

Одобрена после рецензирования 04.06.2026

Принята к опубликованию 08.06.2026



Научная статья

УДК 547.818.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-16-24

СИНТЕЗ ИМИДОВ 4,6-ДИФЕНИЛ-3,4-ДИГИДРО-2Н-ТИОПИРАН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М. В. Старостин¹, А. В. Малинина¹, Д. С. Карпов¹, К. Л. Овчинников¹,
А. С. Алдошин², А. В. Колобов^{1,3}

Михаил Витальевич Старостин, ассистент, Алена Владимировна Малинина, магистрант, Дмитрий Сергеевич Карпов, магистрант, Константин Львович Овчинников, канд. хим. наук, доцент, Александр Сергеевич Алдошин, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, Алексей Владиславович Колобов, д-р хим. наук, доцент

¹ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Российская Федерация, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; starostinmv@ystu.ru

²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», 119991, Российская Федерация, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

³ФГАОУ ВО «Университет ИТМО», Российская Федерация, 197101 Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д. 49, лит. А.

Ключевые слова:

2Н-тиопираны,
малеинимиды,
ангидриды, анилины

Аннотация. Разработан новый подход к синтезу имидов вицинальных тиопирандикарбоновых кислот, основанный на конструировании имидного фрагмента при ацилировании анилинов ангидридом 4,6-дифенил-3,4-дигидро-2Н-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты. Предложенный метод успешно дополняет известные подходы, связанные с формированием тиопиранового цикла.

Для цитирования:

Старостин М.В., Малинина А.В., Карпов Д.С., Овчинников К.Л., Алдошин А.С., Колобов А.В. Синтез имидов 4,6-дифенил-3,4-дигидро-2Н-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 16-24. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>

Введение

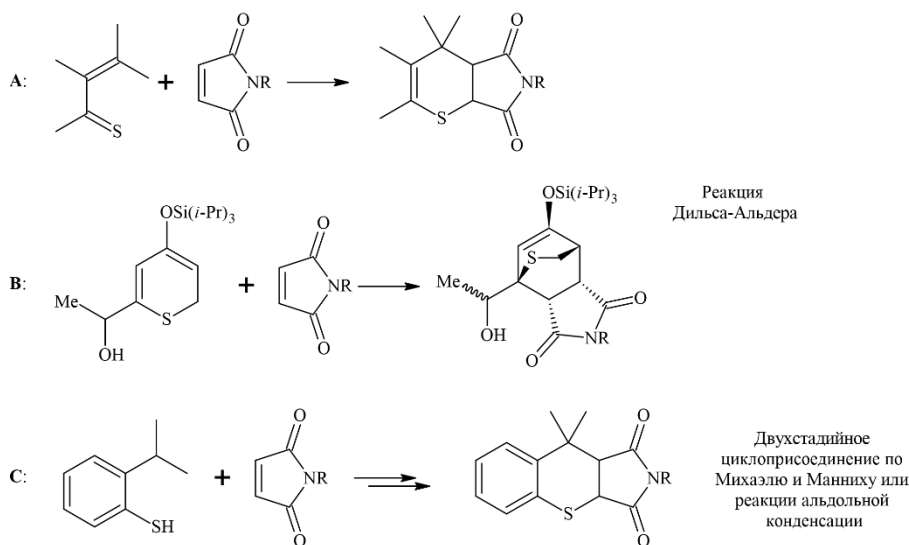
Разработка методов направленного синтеза и исследование свойств гетероциклических соединений являются одним из ключевых направлений современной органической химии. Ярким примером таких систем выступают производные тиопиранов, которые обладают широким спектром биологической активности [1]. Помимо применения в фармацевтике, данные соединения востребованы в производстве инновационных материалов: электродов, красителей, флуоресцентных добавок и органических полупроводников [2]. В свою очередь, циклические имиды широко востребованы в медицинской химии, агрохимии и катализе [3]. В этой связи разработка эффективных методов синтеза имидов ряда вицинальных тиопирандикарбоновых кислот имеет важное теоретическое и прикладное значение.



В литературе описаны два основных подхода к синтезу рассматриваемых гетероциклических структур [4]. Первый метод основан на присоединении малеинимидов к серосодержащим субстратам по реакции Дильса-Альдера. При этом в качестве диенов в основном используются α,β -непредельные тиокарбонильные соединения (схема 1, А) [5-13] или 2*H*-тиопираны (схема 1, В) [14]. Второй способ заключается в последовательном циклоприсоединении тиофенолов либо тиофенолятов к малеинимидам, протекающем как каскад реакций Михаэля и Манниха или альдольной конденсации (схема 1, С) [15–19].

Таким образом, большинство известных методов синтеза имидов 2*H*-тиопирандикарбоновых кислот основано на циклоприсоединении малеинимидов к различным серосодержащим субстратам. При этом подходы к получению гетероциклов тиопиранового ряда, базирующиеся на конструировании самого имидного фрагмента, практически неизвестны. В связи с этим настоящая работа посвящена разработке нового метода синтеза *N*-арилимидов 2*H*-тиопирандикарбоновых кислот, основанного на ацилировании анилинов ангидридом 4,6-дифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты с последующей внутримолекулярной циклизацией полученных интермедиатов (схема 1).

Предыдущие работы:



Эта работа:

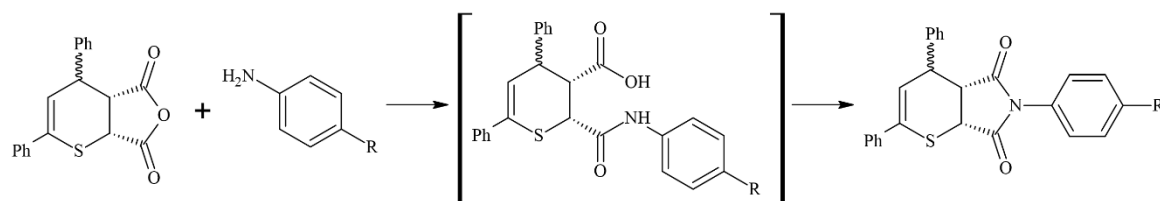
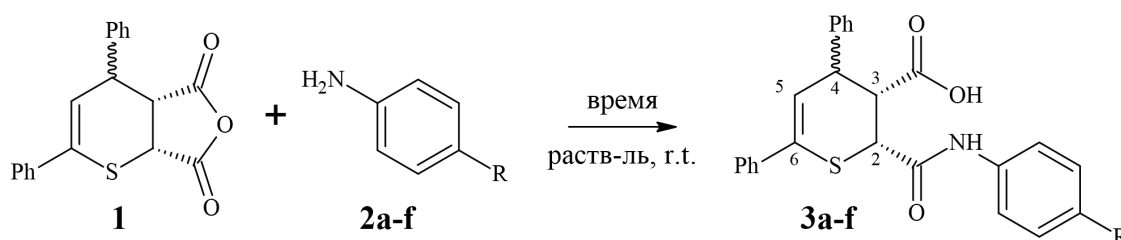


Схема 1



Основная часть

На первом этапе работы нами было исследовано ацилирование серии анилинов **2a-f** ангидридом **1**, приводящее к образованию соответствующих $(2R^*,3R^*)$ -2-(арилкарбамоил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-3-карбоновых кислот **3a-f** (схема 2). Ангидрид **1** был синтезирован по гетерореакции Дильса-Альдера (2*E*)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-тиона и малеинового ангидрида [7].



2, 3: R = Me (**a**), H (**b**), OMe (**c**), NO₂ (**d**), Br (**e**), COOH (**f**)

Схема 2

На примере взаимодействия ангидрида **1** с *n*-толуидином **2a** нами показано, что при ацилировании достаточно нуклеофильных субстратов, природа растворителя не оказывает существенного влияния на время реакции и выход целевого продукта (таблица 1, опыты 1–3). Так, в неполярных толуоле и дихлорметане, а также в полярной уксусной кислоте процессы завершались в течение 30 мин, приводя к амидокислоте **3a** с выходом 73–79%. Реакция также эффективно протекала при использовании анилина **2b**, *n*-метоксианилина **2c** и *n*-броманилина **2e** в дихлорметане: в течение 10–40 мин при комнатной температуре были получены целевые амидокислоты **3b,c,e** с выходами 61–78% (таблица 1, опыты 4, 5, 8).

Таблица 1. Условия синтеза $(2R^*,3R^*)$ -2-(арилкарбамоил)-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-3-карбоновых кислот **3a-f** из ангидрида **1**

Опыт	Шифр продуктов	R	Растворитель	Время реакции ¹ , мин	Выход 3 , %
1	3a	Me	PhMe	30	79
2			CH ₂ Cl ₂	30	75
3			AcOH	20	73
4	3b	H	CH ₂ Cl ₂	40	72
5	3c	OMe	CH ₂ Cl ₂	10	61
6	3d	NO ₂	CH ₂ Cl ₂	43200 ²	26
7			AcOH	1020 ²	57
8	3e	Br	CH ₂ Cl ₂	30	78
9	3f	COOH	AcOH	7200	86

¹Время проведения реакции до полной конверсии исходного ангидрида **1** (кроме **3d**) определялось контролем ТСХ. Пробы отбирались каждые 10 мин.

²Осадок амидокислоты **3d** был отфильтрован при неполной конверсии **1**.

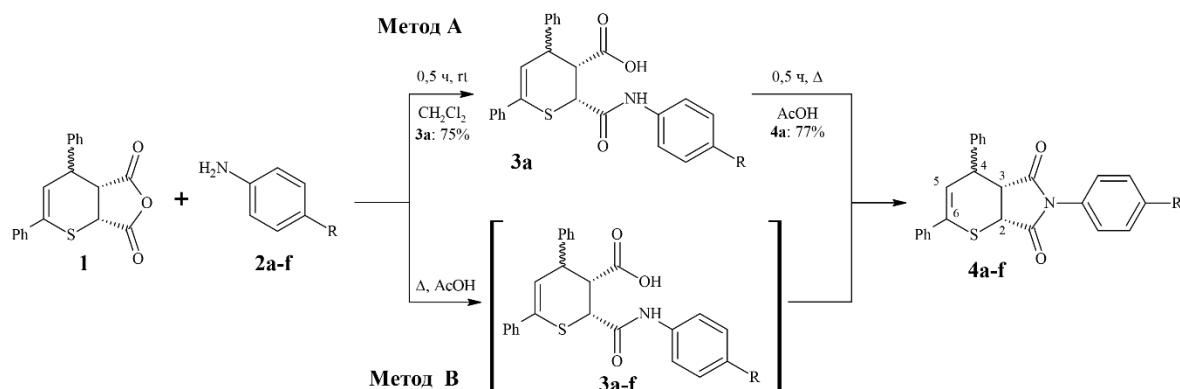
С другой стороны, при переходе к слабонуклеофильным *n*-нитроанилину **2d** и *n*-аминобензойной кислоте **2f** скорость ацилирования значительно снижается. В частности, при проведении реакции с *n*-нитроанилином **2d** в растворе CH₂Cl₂ при



комнатной температуре в течение 30 суток целевая амидокислота **3d** была выделена с выходом лишь 26% при неполной конверсии исходных реагентов (таблица 1, опыт 6). Однако замена дихлорметана на ледяную уксусную кислоту позволила существенно сократить время реакции (более чем в 90 раз) и повысить выход продукта до 57% (таблица 1, опыт 7). Применение аналогичных условий в случае *n*-аминобензойной кислоты **2f** позволило получить соответствующую амидокислоту **3f** с выходом 86% (таблица 1, опыт 8).

Физико-химические характеристики продуктов **3a** и **3b** аналогичны полученным ранее [20]. Структура амидокислот **3c–f** подтверждена совокупностью методов ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS). При этом анализ реакционных смесей методом ВЭЖХ не выявил наличия иных побочных продуктов. Данный факт позволяет утверждать, что в изученных условиях реакция протекает строго региоселективно с образованием исключительно одного региоизомера, содержащего карбоильную группу в положении C(2).

Нами было обнаружено, что при кипячении в ледяной уксусной кислоте амидокислоты **3** подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием *N*-арилимидов 2*H*-тиопирандикарбоновых кислот **4** (схема 3). Так, из амидокислоты **3a** был получен имид **4a** с выходом 77% (схема 3, метод А). Кроме того, представлялось перспективным реализовать синтез целевых имидов в виде одnoreакторного (*one-pot*) процесса без выделения промежуточных амидокислот **3** (схема 3, метод В). Так, при кипячении ангидрида **1** с анилинами **2a–f** в уксусной кислоте в течение 0,5–5 ч были получены целевые имиды **4a–f** с выходами 40–65% в расчете на две стадии (таблица 2). Стоит отметить, что одnoreакторный метод В обеспечил более высокий выход продукта **4a** (65%) по сравнению с двухстадийным методом А (58% в пересчете на две стадии), при этом чистота целевого соединения, полученного обоими способами, оказалась сопоставимой.



2, 3, 4: R = Me (a), H (b), OMe (c), NO_2 (d), Br (e), COOH (f)

Схема 3

Как видно из данных таблицы 2, время протекания реакции существенно зависит от природы заместителя R в ароматическом ядре. Электронодонорные заместители ожидаемо повышают нуклеофильность атома азота амидной группы, что ускоряет процесс внутримолекулярного ацилирования. Электроноакцепторные группы, напротив, снижают нуклеофильность амидного центра и, как следствие, приводят к падению скорости циклизации.



Таблица 2. Условия синтеза (4aR*,7aR*)-2,4-дифенил-6-арил-4a,7a-дигидротиопирано[2,3-с]пиррол-5,7(4H,6H)-дионов **4a-f** из ангидрида **1** по методу В

Опыт	Шифр продуктов	R	Время реакции, мин	Выход 4 , %
1	4a	Me	60	65
2	4b	H	120	62
3	4c	OMe	30	61
4	4d	NO ₂	300	45 ¹
5	4e	Br	120	61
6	4f	COOH	300	40 ¹

¹Осадок имидов **4d,f** был отфильтрован при неполной конверсии **1**.

Физико-химические характеристики соединений **4a-d** аналогичны описанным в литературе [7, 21]. В приведенных источниках **4a-d** были получены по гетерореакции Дильса-Альдера (2E)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-тиона и соответствующих малеинимидов. Выходы **4a-d** при этом составили 34-69%, что сопоставимо с нашими результатами. Структура впервые синтезированных имидов **4e,f** была также подтверждена совокупностью методов ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS).

Главное преимущество разработанного нами метода заключается в возможности легкого структурного варьирования продуктов ацилирования, что выгодно отличает его от традиционных подходов на основе малеинимидов. Данная особенность имеет ключевое значение для генерации комбинаторных библиотек, предназначенных для высокопроизводительного скрининга при поиске новых биологически активных субстанций. При этом выход и чистота целевых гетероциклов стабильно остаются на высоком уровне.

Таким образом, разработан новый подход к синтезу (4aR*,7aR*)-2,4-дифенил-6-арил-4a,7a-дигидротиопирано[2,3-с]пиррол-5,7(4H,6H)-дионов **4a-f**, основанный на региоселективном ацилировании серии анилинов **2a-f** ангидридом **1** с последующей внутримолекулярной циклизацией образующихся интермедиатов. Предложены два альтернативных метода реализации данного подхода: классический двухстадийный (с выделением промежуточных амидокислот **3**) и одnoreакторный (*one-pot* процесс) без их выделения. Установлено, что *one-pot* метод является более эффективным и обеспечивает более высокие суммарные выходы целевых гетероциклов. Выявлено, что электронная природа заместителя в ароматическом ядре анилина оказывает определяющее влияние на скорость реакции на обеих стадиях процесса: электронодонорные группы значительно ускоряют как межмолекулярное ацилирование ангидрида, так и последующую внутримолекулярную циклизацию, в то время как электроноакцепторные заместители существенно замедляют эти процессы.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C были записаны на приборе Bruker Avance 400 при рабочей частоте 400 и 101 МГц соответственно. Химические сдвиги ЯМР ¹H и ¹³C приведены относительно остаточного сигнала растворителя ($\delta_H = 2.50$ и $\delta_C = 39.52$ м.д. для растворов



в DMSO- d_6). Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Orbitrap QExactive Plus (Thermo Scientific) в условиях электрораспылительной ионизации. Параметры ионного источника: давление осушающего газа – 12, потоки распыляющего газа и газа завесы – 4 и 1 условных единиц, температура линии десольватации – 320 °С, напряжение на игле 3.8 кВ в режиме регистрации положительных ионов, и 3.2 кВ в режиме отрицательных ионов, радиочастотное напряжение на S-линзе – 55 у.е. Масс-спектры записывали в диапазоне m/z 100-2500 Да при величине спектрального разрешения равной 70000. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) осуществляли на пластинках Sorbfil ПТСХ-П-В-УФ (элюент петролейный эфир – этилацетат (1:1)). Температуру плавления соединений определяли на приборе Electrothermal IA 9300 Series. ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Shimadzu Prominence LC-20A с фотометрическим детектором, $\lambda_{\max}$ 210 и 254 нм, колонка Phenomenex Luna C18(2) 5 мкм 4.6 x 250 мм. Реагенты и растворители («ЭКОС-1», «Aldrich», «Acros») являются коммерчески доступными и были использованы без предварительной очистки. Способ синтеза и физико-химические характеристики соединения **1** описаны в [7].

Общая методика синтеза амидокислот 3a–f. К перемешиваемому раствору 1.00 г (3.1 ммоль) ангидрида **1** в 6 мл CH_2Cl_2 (AcOH для синтеза **3d,f**) при комнатной температуре прибавляли раствор 3.4 ммоль соответствующего анилина **2a–f** в 4 мл CH_2Cl_2 (AcOH для синтеза **3d,f**). Реакционную массу перемешивали до завершения реакции (контроль методом ТСХ). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре холодным CH_2Cl_2 и высушивали в вакууме.

(2R*,3R*)-2-[(4-Метоксифенил)карбамоил]-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (3c). Выход 0,84 г (61%), белый порошок, т.пл. = 166-168 °С. ^1H NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 3.72 (с, 3H, OMe), 3.78 (д.д, 1H, C(3)H, $J_1 = 5.6$, $J_2 = 2.9$), 4.17 (д.д, 1H, C(4)H, $J = 5.7$, 2.6), 4.87 (д, 1H, C(2)H, $J = 2.8$), 6.26 (д, 1H, C(5)H, $J = 2.5$), 6.86 – 6.95 (м, 2H, ArH), 7.23 (т, 1H, $J = 7.3$, ArH), 7.30 – 7.38 (м, 3H, ArH), 7.38 – 7.44 (м, 4H, ArH), 7.46 – 7.51 (м, 2H, ArH), 7.56 – 7.62 (м, 2H, ArH), 10.20 (с, 1H, NH), 11.83 (с, 1H, COOH). ^{13}C NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 44.30, 45.73, 50.58, 55.22, 113.96, 120.40, 121.11, 125.88, 126.60, 128.05, 128.25, 128.68, 131.90, 133.64, 139.35, 141.58, 155.51, 166.50, 169.38. Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): найдено 468.1244 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (93), вычислено для $[\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NNaO}_4\text{S}]^+$ 468.1240.

(2R*,3R*)-2-[(4-Нитрофенил)карбамоил]-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (3d). Выход 0,86 г (53 %), белый порошок, т.пл. = 185-187 °С. ^1H NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 3.88 (д.д, 1H, C(3)H, $J = 5.6$, 2.9), 4.20 (д.д, 1H, C(4)H, $J_1 = 5.5$, $J_2 = 2.6$), 5.02 (д, 1H, C(2)H, $J = 2.8$), 6.32 (д, 1H, C(5)H, $J = 2.5$), 7.25 (т, 1H, $J = 7.3$), 7.31 – 7.48 (м, 7 H), 7.57 – 7.64 (м, 2 H), 7.78 – 7.96 (м, 2 H), 8.19 – 8.36 (м, 2 H), 10.98 (с, 1 H, CONH), 11.98 (с, 1 H, COOH). ^{13}C NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 44.16, 45.70, 50.92, 119.10, 120.56, 125.12, 126.61, 128.05, 128.33, 128.70, 133.20, 139.22, 141.44, 142.48, 144.97, 168.06, 169.20. Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): найдено 483,0989 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), вычислено для $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}]$ 483,0985.

(2R*,3R*)-2-[(4-Бромфенил)карбамоил]-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (3e). Выход 0,89 г (58 %), белый порошок,



т.пл. = 197-198 °С. ^1H NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.81 (д.д, 1H, C(3)H, $J_1 = 5.6$, $J_2 = 2.9$), 4.18 (д.д, 1H, C(4)H, $J_1 = 5.6$, $J_2 = 2.6$), 4.92 (д, 1H, C(2)H, $J = 2.9$), 6.28 (д, 1H, C(5)H, $J = 2.5$), 7.19 – 7.28 (м, 1H, ArH), 7.30 – 7.38 (м, 3H, ArH), 7.38– 7.46 (м, 4H, ArH), 7.47 – 7.54 (м, 2H, ArH), 7.58 (м, 4H, ArH, $J_1 = 7.1$, $J_2 = 6.1$, $J_3 = 1.6$), 10.49 (с, 1H, NH), 11.89 (с, 1H, COOH). ^{13}C NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 44.22, 45.64, 50.72, 115.26, 120.45, 121.31, 121.41, 125.89, 126.62, 128.06, 128.29, 128.68, 131.70, 133.46, 138.12, 139.28, 141.49, 167.18, 169.26. Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): найдено 516,0237 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (97), вычислено для $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BrNNaO}_3\text{S}]$ 516,0239.

(2R*,3R*)-2-[(4-Карбоксифенил)карбамоил]-4,6-дифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-3-карбоновая кислота (3f). Выход 1,23 г (86 %), белый порошок, т.пл. = 207-208 °С. (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.83 (д.д, 1H, C(3)H, $J_1 = 5.6$, $J_2 = 2.9$), 4.18 (д.д, 1H, C(4)H, $J_1 = 5.6$, $J_2 = 2.6$), 4.95 (д, 1H, C(2)H, $J = 2.8$), 6.29 (д, 1H, C(5)H, $J = 2.5$), 7.20 – 7.26 (м, 1H, ArH), 7.30 – 7.38 (м, 3H, ArH), 7.38– 7.45 (м, 4H, ArH), 7.54 – 7.63 (м, 2H, ArH), 7.68 – 7.75 (м, 2H, ArH), 7.88 – 7.97 (м, 2H), 10.66 (с, 1H, NH), 12.32 (с, 2H, 2COOH). ^{13}C NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 44.20, 45.71, 50.87, 118.68, 120.50, 125.48, 125.90, 126.60, 128.05, 128.30, 128.69, 130.52, 133.36, 139.27, 141.50, 142.86, 166.93, 167.54, 169.26. Масс-спектр (ESI), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): найдено 482.1034 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), вычислено для $[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NNaO}_5\text{S}]$ 482.1033.

Общая методика синтеза имидов 4a–f (однореакторный метод). Смесь 0.50 г (1.55 ммоль) ангидрида **1** и 1.71 ммоль соответствующего анилина **2a–f** в 5 мл ледяной АсОН кипятили до завершения реакции (контроль методом ТСХ). Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре холодной АсОН, затем небольшим количеством холодного *i*-PrOH и высушивали в вакууме.

(4aR*,7aR*)-2,4-дифенил-6-(4-бромфенил)-4a,7a-дигидротиопирано[2,3-с]пиррол-5,7(4H,6H)-диона 4e. Выход 0,45 г (61%), белый порошок, т.пл. = 226-228 °С. ^1H NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.98 (т, 1H, C(4)H, $J = 5.3$), 4.15 (д.д, 1H, C(3)H, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 4.9$), 4.82 (д, 1H, C(2)H, $J = 8.9$), 6.91 – 7.09 (м, 3H), 7.26 – 7.32 (м, 1H), 7.33 – 7.44 (м, 5H), 7.53 – 7.68 (м, 6H). ^{13}C NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 45.81, 45.86, 51.65, 121.49, 126.64, 126.85, 128.16, 128.42, 128.75, 128.80, 129.17, 131.18, 132.04, 137.81, 137.86, 138.92, 174.19, 174.41. Масс-спектр (ESI), m/z : найдено 498,0140 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (73), вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{BrNNaO}_2\text{S}$ 498,0134.

4-[(4aR*,7aR*)-2,4-дифенил-5,7-диоксо-4a,5,7,7a-тетрагидротиопирано[2,3-с]пиррол-6(4H)-ил]бензойная кислота 4f. Выход 0,55 г (40%), белый порошок, т.пл. = 238-240 °С. ^1H NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.99 (т, 1H, C(4)H, $J = 5.3$), 4.19 (д.д, 1H, C(3)H, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 5.0$), 4.84 (д, 1H, C(2)H, $J = 8.9$), 7.02 (д, 1H, C(5)H, $J = 5.5$), 7.14 – 7.22 (м, 2H, ArH), 7.29 (т, 1H, $J = 7.3$, ArH), 7.33 – 7.47 (м, 5H, ArH), 7.61 (д.д, 4H, $J_1 = 12.7$, $J_2 = 8.0$, ArH), 7.92 – 8.05 (м, 2H, ArH), 13.13 (с, 1H, COOH). ^{13}C NMR (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 45.86, 51.69, 126.66, 126.72, 126.86, 128.18, 128.43, 128.81, 129.17, 129.98, 130.65, 135.67, 137.81, 137.87, 138.93, 166.55, 174.20, 174.41. Масс-спектр (ESI), m/z : найдено 464,0931 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NNaO}_4\text{S}$ 464,0927.



Финансирование

ЯМР анализы выполнены в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121012290046-4.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список источников

1. Hegab M.I., A review on chemical and biological studies of thiopyran derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2025, 200(1), 1–11. DOI: 10.1080/10426507.2024.2435939.
2. Hepworth J.D., Heron B.M., Thiopyrans and their Benzo Derivatives in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, 2008, 727–954. DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00610-6.
3. Luzzio F.A., *Imides: medicinal, agricultural, synthetic applications and natural products chemistry*, Elsevier, 2019, 468. ISBN: 978-0-12-815675-9.
4. Чарушин В. Н., Вербицкий Е. В., Чупахин О. Н., Воробьев Д. В., Грибанов П. С., Осипов С. Н., Иванов А. В., Мартыновская С. В., Сагитова Е. Ф., Дяченко В. Д., Дяченко И. В., Кривоколыско С. Г., Доценко В. В., Аксенов А. В., Аксенов Д. А., Аксенов Н. А., Ларин А. А., Ферштат Л. Л., Музалевский В. М., Ненайденко В. Г., Гулевская А. В., Пожарский А. Ф., Филатова Е. А., Беяева К. В., Трофимов Б. А., Балова И. А., Данилкина Н. А., Говди А. И., Тихомиров А. С., Щекотихин А. Е., Новиков М. С., Ростовский Н. В., Хлебников А. Ф., Климочкин Ю. Н., Леонова М. В., Ткаченко И. М., Мамедов В. А. о., Мамедова В. Л., Жукова Н. А., Семёнов В. Э., Синяшин О. Г., Борщев О. В., Лупоносов Ю. Н., Пономаренко С. А., Фисюк А. С., Костюченко А. С., Илькин В. Г., Березкина Т. В., Бакулев В. А., Газизов А. С., Загидуллин А. А., Карасик А. А., Кукушкин М. Е., Белоглазкина Е. К., Голанцов Н. Е., Феста А. А., Воскресенский Л. Г., Мошкин В. С., Буев Е. М., Сосновских В. Я., Миронова И. А., Постников П. С., Жданкин В. В., Юсубов М. С. о., Яременко И. А., Виль В. А., Крылов И. Б., Терентьев А. О., Горбунова Ю. Г., Мартынов А. Г., Цивадзе А. Ю., Стужин П. А., Иванова С. С., Койфман О. И., Буров О. Н., Клецкий М. Е., Курбатов С. В., Яровая О. И., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф., Панова М. А., Бургарт Я. В., Салоутин В. И., Ситдикова А. Р., Щегравина Е. С., Федоров А. Ю., Успехи в химии гетероциклических соединений в 21 веке. *Успехи химии*, 2024, 93(7), RCR5125. DOI: 10.59761/RCR5125.
5. Motoki S., Saito T., Karakasa T., Matsushita T., Furuno E., Lewis Acid-Promoted Hetero Diels–Alder Reaction of α,β -Unsaturated Thioketones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1992, 21, 2943–2948. DOI: 10.1039/P19920002943.
6. Kang K.-T., Okazaki R., Inamoto N., Synthesis and Properties of *o*-Thioquinone Methides Having Ketene Amino, Ketene Acetal, Ketene Monothioacetal, or Ketene Dithioacetal Group. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1979, 52(12), 3640–3646. DOI: 10.1246/bcsj.52.3640.
7. Меркулова Е.А., Колобов А.В., Овчинников К.Л., Удобный способ синтеза производных 3,4-дигидро-2H-тиопиран-2,3-дикарбоновой кислоты. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2019, (3), 606–609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
8. Stoikov I.I., Antipin I.S., Burilov V.A., Kurbangalieva A.R., Rostovskii N.V., Pankova A.S., Balova I.A., Remizov Yu.O., Pevzner L.M., Petrov M.L., Vasilyev A.V., Averin A.D., Beletskaya I.P., Nenajdenko V.G., Beloglazkina E.K., Gromov S.P., Karlov S.S., Magdesieva T.V., Prishchenko A.A., Popkov S.V., Terent'ev A.O., Tsaplin G.V., Kustova T.P., Kochetova L.B., Magdalinova N.A., Krasnokutskaya E.A., Nyuchev A.V., Kuznetsova Yu.L., Fedorov A.Yu., Egorova A.Yu., Grinev V.S., Sorokin V.V., Ovchinnikov K.L., Kofanov E.R., Kolobov A.V., Rusinov V.L., Zyryanov G.V., Nosov E.V., Bakulev V.A., Belskaya N.P., Berезкина T.V., Obydenov D.L., Sosnovskikh V.Ya., Bakhtin S.G., Baranova O.V., Doroshkevich V.S.,



- Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S., Dyachenko V.D., Dyachenko I.V., Fisyuk A.S., Konshin V.V., Dotsenko V.V., Ivleva E.A., Reznikov A.N., Klimochkin Yu.N., Aksenov D.A., Aksenov N.A., Aksenov A.V., Burmistrov V.V., Butov G.M., Novakov I.A., Shikhaliev Kh.S., Stolpovskaya N.V., Medvedev S.M., Kandalintseva N.V., Prosenko O.I., Menshchikova E.B., Golovanov A.A., Khashirova S.Yu., Organic Chemistry in Russian Universities. Achievements of Recent Years. *Russ. J. Org. Chem.*, 2024, 60(8), 1361–1584. DOI: 10.1134/S1070428024080013.
9. Bell A.S., Fishwick C.W.G., Reed J.E., Generation and Cycloadditions of 2-(N-Acylamino)-1-Thia-1,3-Dienes Part III: Control of Diastereoselectivity Using Homochiral Auxiliaries. *Tetrahedron*, 1998, 54(13), 3219–3234. DOI: 10.1016/S0040-4020(98)00067-2.
 10. Bogdanowicz-Szwed K., Budzowski A., Diastereoselective Diels-Alder Reaction of 2-Thienyl and 2-Furyl Substituted 3-Propenethioamides with Electron Deficient Dienophiles. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 2004, 135(1), 97–108. DOI: 10.1007/s00706-003-0089-y.
 11. Deryabina T.G., Demina M.A., Belskaya N.P., Bakulev V.A., Reaction of 3-Aryl-2-Cyanothioacrylamides with Dimethyl Acetylenecarboxylate, Methyl Propiolate, and N-Phenylmaleimide. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, 54(12), 2880–2889. DOI: 10.1007/s11172-006-0204-4.
 12. Карпов И.Д., Овчинников К.Л., Колобов А.В., Однореакторный синтез 2H-тиопиранов из β-аминоенонов. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2023, (5), 1279–1282. DOI: 10.1007/s11172-023-3902-2.
 13. Mayer A., Rumpf N., Meier H., Naphthothiete Und Ihre Anwendung in Der Heterocyclen-Synthese. *Liebigs Ann.*, 1995, 1995(12), 2221–2226. DOI: 10.1002/jlac.1995199512308.
 14. Ward D.E., Abaee M.S., Intramolecular Diels–Alder Reaction by Self-Assembly of the Components on a Lewis Acid Template. *Org. Lett.*, 2000, 2(24), 3937–3940. DOI: 10.1021/ol0067235.
 15. Zhang H., Gao F., Cao X., Li Y., Xu Y., Weng W., Boulatov R., Mechanochromism and Mechanical-Force-Triggered Cross-Linking from a Single Reactive Moiety Incorporated into Polymer Chains. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(9), 3040–3044. DOI: 10.1002/anie.201510171.
 16. Liu Z., Liu T., Lin Q., Bao C., Zhu L., Sequential Control over Thiol Click Chemistry by a Reversibly Photoactivated Thiol Mechanism of Spirothiopyran. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(1), 174–178. DOI: 10.1002/anie.201409097.
 17. Zu L., Xie H., Li H., Wang J., Jiang W., Wang W., Chiral Amine Thiourea-Promoted Enantioselective Domino Michael-Aldol Reactions between 2-Mercaptobenzaldehydes and Maleimides. *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349(11–12), 1882–1886. DOI: 10.1002/adsc.200700158.
 18. Wu L., Wang Y., Song H., Tang L., Zhou Z., Tang C., Organocatalyzed Highly Diastereo- and Enantioselective Tandem Sulfa-Michael–Mannich Reaction of 2-Mercaptoquinoline-3-carbaldehydes with Maleimides. *ChemCatChem*, 2014, 6(2), 649–654. DOI: 10.1002/cctc.201300993.
 19. Abadleh M.M., Zahra J.A., Sabri S.S., Abuzaid R.R., Schollmeyer D., El-Abadelah M.M., Synthesis of Alkyl Thiochromano[2,3-c]Pyrrole-9-Carboxylate Derivatives Utilizing Benzo[b]Thiofuran-2,3-Dione, Maleimides, and Alkyl Alcohol/Water Mixtures. *Synthesis*, 2024, 56(12), 1905–1911. DOI: 10.1055/a-2260-0420.
 20. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G., Unsaturated Carboxylic Acids in the One-Pot Synthesis of Novel Derivatives of 3,4-Dihydro-2H-Thiopyran. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2021, 57(3), 245–252. DOI: 10.1007/s10593-021-02900-y.
 21. Меркулова Е.А. Синтез, структура и свойства соединений ряда 3,4-дигидро-2H-тиопирана, дис. к-та хим. наук. Ярославль, 2022, 141 с.

Поступила в редакцию 09.04.2026

Одобрена после рецензирования 05.05.2025

Принята к опубликованию 28.05.2025



Научная статья

УДК 54-386:546.654:615.213

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-25-35

КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ ЛАНТАНА(III) С ГАБАПЕНТИНОМ: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

А.А. Шубина, Т.Н. Орлова

Анна Александровна Шубина, студент; Татьяна Николаевна Орлова, канд. хим. наук, доцент
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», 150003, Россия, г. Ярославль,
ул. Советская, д. 14; annashubina100@gmail.com, eagle0802@mail.ru

Ключевые слова:
габапентин,
ИК-спектроскопия,
электронная
спектроскопия,
лантан,
координационное
число,
устойчивость
комплекса,
PASS-online,
противоопухолевая
активность.

Аннотация. Получен комплекс состава $[La(GBP)_3] \cdot 3HCl \cdot 8H_2O$ (GBP – габипентин), в котором карбоксилат-ионы лиганда координируются с ионом La^{3+} по бидентатному мостиковому типу. Комплексообразование подтверждено bathochromным сдвигом в УФ-спектре ($\lambda_{max} = 302$ нм), изменением полос валентных и деформационных колебаний в ИК-спектре. Рассчитана константа нестойкости ($K_{нест} = 1.16 \cdot 10^{-10}$) полученного соединения. Компьютерный анализ выявил принципиальное изменение фармакологического профиля: комплекс с координационным числом 3 демонстрирует резко усиленный анальгетический ($P_a = 0.904$) и новый противоопухолевый эффект против множественной миеломы ($P_a = 0.837$) по сравнению с GBP. Параллельно прогнозируется улучшение проницаемости через ГЭБ ($\log BB > 0$) и повышение аффинности к мишеням ($pK_i = 5.06$). Однако отмечается рост риска гастроинтестинальной токсичности ($P_a = 0.798$). Полученные данные обосновывают перспективность дальнейших доклинических исследований комплекса $[La(GBP)_3]^{3+}$ в качестве многофункционального агента для лечения нейропатической боли, фобических расстройств и онкологических заболеваний, требующего, однако, разработки специальных лекарственных форм для минимизации прогнозируемой ЖКТ-токсичности.

Для цитирования:

Шубина А.А., Орлова Т.Н. Координационное соединение лантана(III) с габипентином: способ получения и терапевтический потенциал // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 25-35.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>

Введение

В последние десятилетия координационная химия редкоземельных элементов, в частности лантана, представляет интерес исследователей вследствие широкого спектра уникальных биологических и физико-химических свойств комплексов данных элементов [1]. Лантаноиды, включая La^{3+} , обладают высокой координационной способностью и могут образовывать стабильные хелаты с органическими лигандами различной природы [2]. Они являются перспективными в качестве функциональных



материалов для биомедицины, включая противораковую активность и возможность их дальнейшего использования в качестве агентов для доставки лекарств, возможности влияния на молекулы биологически активных соединений и процессы, происходящие в живых организмах [3].

Габапентин (1-(аминометил)циклогексануксусная кислота) является аминокислотоподобным лекарственным средством (соединение-амфолит), которое используется в клинической практике как средство для лечения нейропатической боли, эпилепсии и хронических болей при поражении тройничного, седалищного нерва и опоясывающем герпесе [4, 5]. В последнее время в клинической практике данный препарат применяется, в том числе, и для уменьшения тяжести симптомов депрессии, тревоги, болевых синдромов и с целью улучшения когнитивных функций [5]. Его структура содержит функциональные группы, способные координироваться с ионами металлов [6].

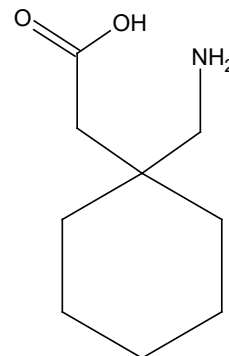


Рис. 1. Структурная формула габапентина (1-(аминометил)циклогексануксусной кислоты)

Лантан традиционно образует комплексы через гетероатомы различной природы, и наиболее предпочтительными согласно концепции ЖМКО являются кислородные доноры, в число которых входят карбоксильные группы [7]. Исследования координационных соединений лантана с разными органическими лигандами (например, с никотиновой кислотой) показывают разнообразие структурных форм и возможных применений не только в области химии и медицины, но и, к примеру, материаловедении [8].

Комплексы металлов имеют широкое применение в противораковой терапии [9]. Так, классическим примером являются соединения на основе платины (к примеру, цисплатин), но в настоящее время наблюдается активный поиск новых соединений, преодолевающих проблему резистентности традиционных противораковых препаратов [10]. Комплексы лантана рассматриваются исследователями как перспективные противоопухолевые агенты: они способны взаимодействовать с ДНК, вызывать окислительный стресс и индуцировать апоптоз раковых клеток, что доказывает перспективность их применения при онкозаболеваниях различного генеза [11]. Терапевтические свойства против многих видов опухолей объясняются следующим механизмом действия: La^{3+} влияет на клеточные сигнальные пути и индуцирует окислительный стресс; может встречаться ингибирование некоторых ферментов и повышение концентрации некоторых активных форм кислорода [12]. Традиционно стабильные комплексы редкоземельных элементов встречаются среди β -дикетонатов, фенантролинов, оснований Шиффа, присутствуют сообщения о металлоорганических каркасах, содержащих упомянутые ионы [13]. Габапентин содержит аминную и карбоксильную группы, что обеспечивает его потенциал как азот- и кислород-донорного лиганда, аналогично уже исследованным в литературе. Предполагается возможное усиление биологической активности габапентина, обусловленное влиянием металла на клеточные процессы.



Цель работы

Целью настоящего исследования является синтез и исследование спектральных характеристик комплекса лантана(III) с габапентином и *in silico* сравнительная оценка терапевтического потенциала полученного соединения и исходного лиганда.

Экспериментальная часть

Для работы использовали габапентин в форме капсул «Катэна» (BELUPO, Хорватия); гидроксид калия, лантан хлористый 7-водный. Одна капсула габапентина содержит: габапентин 300 мг, вспомогательные компоненты: крахмал кукурузный, лактозы моногидрат, тальк; капсульная оболочка: желатин, титана диоксид, красители железа оксид желтый, железа оксид красный. Для регистрации электронных и ИК-спектров использовали приборы ПЭ 5400-УФ (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия) и Spectrum 65 (Perkin Elmer, США) с НПВО-приставкой соответственно, элементного анализа – ЕА 1112 модификации CHN (Thermo Finnigan Italia S.p.A., Италия). Содержание лантана в комплексе определяли гравиметрическим методом по общепринятой методике, осадителем в которой является щелочь [14], хлор определялся аргентометрически [15].

Методика извлечения действующего вещества из лекарственной матрицы. Порошок извлекали из двух капсул, высыпали в химический стакан, после чего заливали 20 мл холодной дистиллированной воды. Образовавшуюся смесь перемешивали в течение 5 минут на магнитной мешалке и отфильтровывали. Оставшиеся на фильтре вспомогательные компоненты отбрасывали, фильтрат оставляли испаряться на воздухе. С целью избавления от остатков лактозы моногидрата полученный сухой остаток перекристаллизовывали из этилового спирта, после чего наблюдали образование лиганда в кристаллическом виде, готового для дальнейших синтетических превращений.

Методика синтеза комплексного соединения лантана (III) с габапентином (GBP). Выделенный из лекарственной матрицы лиганд (0.52 г; 0.003 моль) растворяли в 5 мл дистиллированной воды; при необходимости корректировали pH (до 6.5 ± 0.5) посредством покапельного добавления 0,1 М раствора гидроксида калия для перевода карбоксильной группы в карбоксилатную форму. К раствору лиганда добавили растворенную в минимальном количестве дистиллированной воды навеску $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.37 г; 0.001 моль) при постоянном перемешивании; наблюдали образование однородного раствора. Смесь выдерживали 1 ч при нагревании 50 ± 5 °С, не допуская перегрева, после чего поместили в холодильник. Выпавший в виде осадка по истечении 24 часов продукт выделили центрифугированием, промыли водой и этанолом и сушили в эксикаторе над безводным CaCl_2 до постоянной массы в течение 5-6 дней (при высушивании на воздухе комплекс гидратируется). При обнаружении остатков непрореагировавшего лиганда методом ИК-спектроскопии рекомендуется перекристаллизация из водно-спиртовых смесей или медленная диффузия растворителя для получения качественного мелкокристаллического порошка, что позволит выделить комплекс в индивидуальном виде. Соединение после перекристаллизации представляет собой мелкокристаллический порошок бежевого цвета. Выход - 75% (масса вещества 0.68 г).



Вычислено, %: С 35.90; Н 7.48; N 4.65; O 24.80; Cl 11.78; La 15.38. Найдено, %: С 35.96; Н 7.44; N 4.66; O 24.86; Cl 11.65; La 15.42. Молярная масса: 903.10 г/моль. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2925 ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$), 2855 ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$), 1550 ($\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$), 1399 ($\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$), 1306 (C-N), 1193 (C-O), 1113, 1038, 929 (δCH_2), 825, 795 ($\text{La}^{3+}\text{-O}$). $\lambda_{\text{max}}=302$ нм. Образование комплекса изображено на схеме 1.

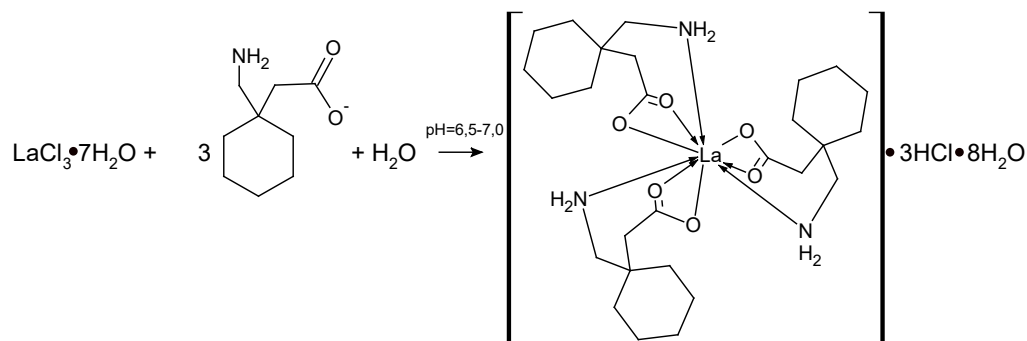


Схема 1. Образование комплекса лантана(III) с габапентином

Полученное соединение легко растворимо в воде, спиртах, ацетоне, ДМСО и ДМФА, плохо – в ацетонитриле, диэтиловом эфире, гексане и других неполярных растворителях [16].

Для определения константы нестойкости навеску комплекса в 100 мг растворили в 5 мл дистиллированной воды и перемешивали раствор в течение 3 ч с целью установления значения концентрации, максимально близкой к равновесной. Пересыщенный раствор был отфильтрован, получен насыщенный раствор комплексного соединения при комнатной температуре (в условиях эксперимента 21.6 °С – показание лабораторного термометра).

Основная часть

Анализ электронных спектров лиганда относительно комплекса показал батохромный сдвиг с 204 нм у лиганда до 302 нм у комплекса (см. рис. 2).

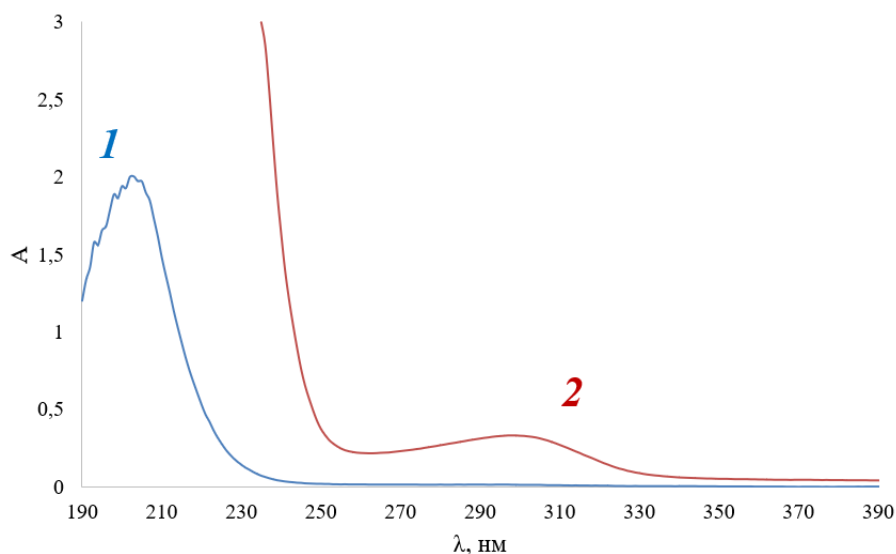


Рис. 2. Электронные спектры (раствор сравнения – дистиллированная вода): 1 – габапентина (pH=6.50; $C=9.5 \cdot 10^{-4}$ М), 2 – комплекса La(III)-габапентин ($\epsilon=344.97$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$; $C=9.5 \cdot 10^{-4}$ М).



Габапентин не имеет в структуре ароматических колец, сопряженных систем двойных связей, в которые может входить карбоксильная группа. При $\text{pH}=6.50$, при котором ведется синтез, аминогруппа габапентина преимущественно протонирована ($-\text{NH}_3^+$), и неподеленная пара электронов на атоме азота не участвует в $\text{n} \rightarrow \pi^*$ переходах. Таким образом, происходит $\pi \rightarrow \pi^*$ переход ($\lambda_{\text{max1}}=204$ нм) в рамках делокализованной π -системы карбоксилат-аниона ($\text{pK}_a=3.68$); также присутствует влияние сольватации карбоксилат-аниона лиганда дистиллированной водой. На образование комплекса с металлом указывает электронный переход LMCT (ligand-to-metal charge transfer) $\lambda_{\text{max2}}=302$ нм, что приводит к образованию низкоэнергетического хромофора – комплекса с переносом заряда.

Полученный комплекс имеет высокий молярный коэффициент экстинкции: $\epsilon=344.97 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что подтверждает измерение абсорбции при различных значениях концентрации (см. рис. 3, табл. 1).

Таблица 1. Определение молярного коэффициента экстинкции (ϵ) комплекса La(III) с габапентином.

C, моль/л	A
$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.031
$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.056
$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.083
$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.121
$4.5 \cdot 10^{-4}$	0.148
$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.202
$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.247
$8.0 \cdot 10^{-4}$	0.286
$9.5 \cdot 10^{-4}$	0.331
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.352
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.507

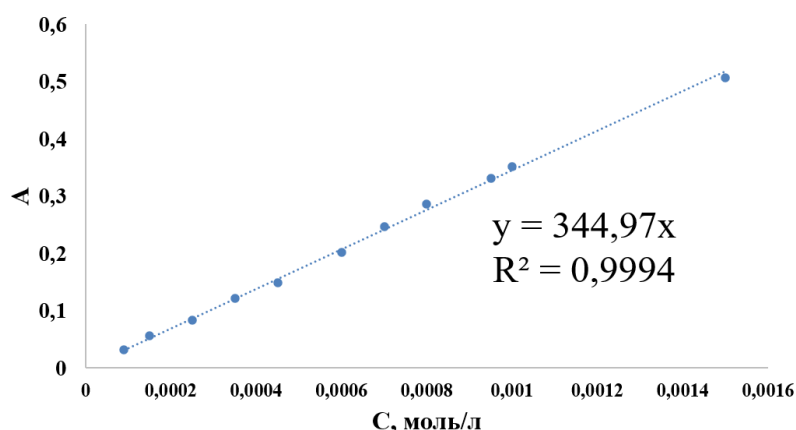


Рис. 3. Определение молярного коэффициента экстинкции (ϵ) комплекса La(III) с габапентином по уравнению линейной регрессии.

Комплексообразование габапентина с лантаном (III) также доказано методом ИК-спектроскопии. На рис. 4 и 5 представлены колебательные спектры лиганда и координационного соединения.

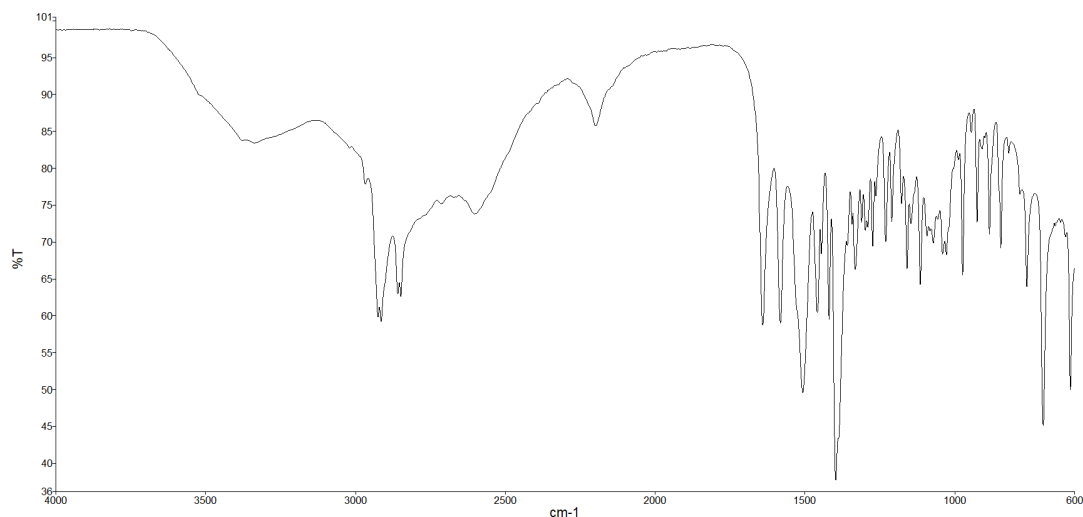


Рис. 4. ИК-спектр лиганда габапентина.

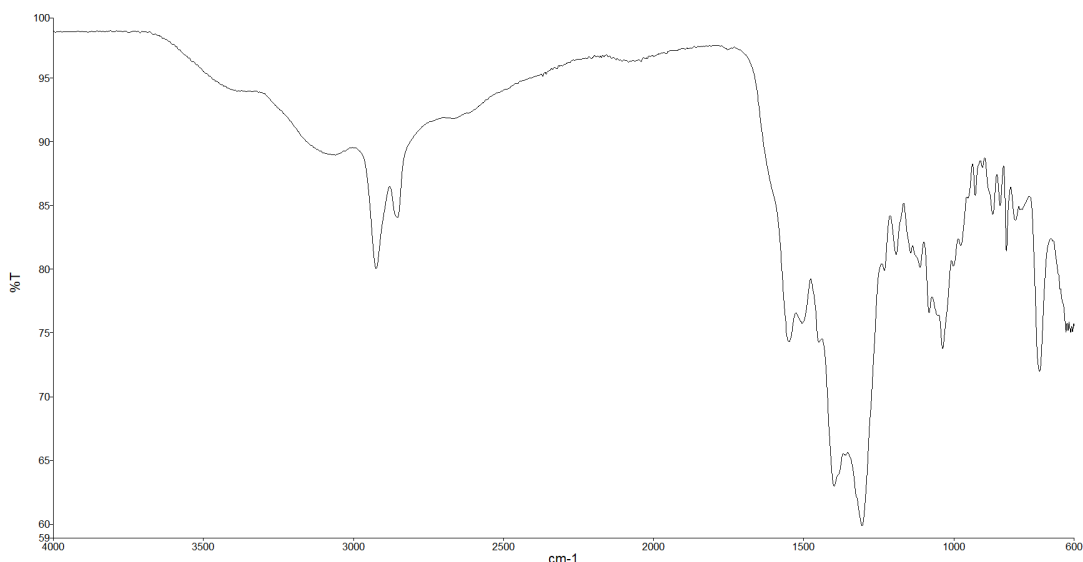


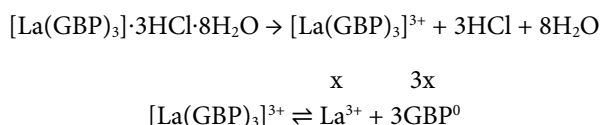
Рис. 5. ИК-спектр комплекса La(III) с габапентином.

В ИК-спектре исходного лиганда в твердом виде присутствуют полосы, соответствующие как протонированной карбоксильной группе ($\nu(\text{C}=\text{O})$), так и карбоксилат-аниону ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$). В спектре комплекса с La^{3+} полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ отсутствует, сохраняются и смещаются полосы COO^- , что свидетельствует о полном депротонировании карбоксильной группы и ее участии в координации с ионом лантана. Наблюдается исчезновение пика свободной $-\text{OH}$ группы (3338 см^{-1}). Появление новых полос ($825, 795 \text{ см}^{-1}$) характерно для металл-кислородных колебаний $\text{La}^{3+}-\text{O}$. Несмотря на то, что валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ и $-\text{CH}_2-$ групп в области $3000-2800 \text{ см}^{-1}$ не меняют положения при комплексообразовании, деформационные колебания метиленовых групп (ножничные, всеерные, маятниковые, крутильные) в интервале $1500-700 \text{ см}^{-1}$ сдвигаются и перераспределяются по интенсивностям, что означает уменьшение подвижности углеродного скелета при введении катиона металла в структуру исходной молекулы. Таким образом, наблюдается бидентатная ($\Delta\nu(\text{COO}^-)=150 \text{ см}^{-1}$) О,О-координация через карбоксилат-анион. Подробная сравнительная расшифровка пиков приведена в таблице 2.

**Таблица 2.** Сравнительная расшифровка пиков ИК-спектров габапентина и его комплекса с La(III)

ν , см^{-1} (%T), лиганд	ν , см^{-1} (%T), комплекс	Интерпретация
3338.76 (83.45)	-	O-H, валентные колебания
2924.92 (59.88)	2924.53 (80.08)	$\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_2-)$, алифатические колебания углеродного скелета
2858.96 (59.88)	2854.59 (84.08)	$\nu_{\text{s}}(-\text{CH}_2-)$, алифатические колебания углеродного скелета
1640.91 (58.77)	-	C=O, валентные колебания
1581.99 (59.03)	1549.76 (74.33)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1507.26 (49.59); 1458.88 (60.43); 1445.25 (68.44)	-	ножничные деформационные колебания $-\text{CH}_2-$
1397.47 (37.74)	1399.19 (62.99)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1342.88 (72.42)	1306.23 (59.91)	$\nu(\text{C-N})$
1177.78 (75.23)	1192.53 (81.17)	$\nu(\text{C-O})$
1159.23 (66.44); 1146.49 (72.55)	-	маятниковые $-\text{CH}_2-$
1115.02 (64.30); 1071.89 (69.89)	1113.20 (80.16); 1037.76 (73.78); 928.91 (85.79)	крутильные $-\text{CH}_2-$
973.76 (65.55); 944.91 (84.83); 925.45 (72.67)	928.91 (85.79)	$\delta(\text{CH}_2)$
-	825.09 (81.42); 795.40 (83.86)	$\text{La}^{3+}-\text{O}$

Спектрофотометрическим методом по графикам насыщенности определена константа нестойкости комплекса La(III) с габапентином. При помощи элементного анализа установлено, что соотношение «металл : лиганд» = 1:3; известна брутто-формула исследуемого соединения. Внутренняя сфера комплекса, будучи труднорастворимым электролитом, диссоциирует согласно уравнению:



Выражение для произведения растворимости (ПР) имеет вид $27x^4$, по калибровочному графику на рис. 3 определена концентрация насыщенного раствора, которая составила $1.44 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$$K_{\text{нест}} = \text{ПР} = x \cdot (3x)^3 = 27x^4 = 27 \cdot (1.44 \cdot 10^{-3})^4 = 1.16 \cdot 10^{-10}$$

Рассмотрено влияние комплексообразования габапентина с лантаном на фармакокинетические характеристики полученных соединений, в том числе, с учетом альтернативных возможных координационных чисел (1 и 2), внутренние сферы которых имеют состав $[\text{La}(\text{GBP})]^{3+}$ и $[\text{La}(\text{GBP})_2]^{3+}$. Анализ *in-silico* проведен с использованием онлайн-сервисов ADMET (<http://qsar.chem.msu.ru/admet/>) и PASS Online (<https://way2drug.com/PassOnline/predict.php>).

Как показывают данные таблицы 3, log BB (способность вещества проникать через гематоэнцефалический барьер) для габапентина имеет отрицательное значение, в отличие от соответствующих комплексов, которые хорошо проникают в мозг. Комплексы с координационным числом 2 и 3 отлично подходят для перорального пути применения (HIA – human intestinal absorption – процент всасывания в кишечнике),



в отличие от соединения с координационным числом 1, для которого предпочтительно парентеральное введение. Все три комплекса демонстрируют более высокое сродство к биологической мишени (большие значения pK_i и pIC_{50}), чем габапентин – это означает, что они должны иметь высокую аффинность и, теоретически, давать большую эффективность при более низких дозировках.

Таблица 3. Сравнительный анализ фармакокинетических и фармакодинамических показателей с использованием онлайн-ресурса ADMET

Соединение	log BB	HIA, %	pK_i	pIC_{50}
GBP	-0.63	81.15	3.87	3.72
$[La(GBP)]^{3+}$	+0.33	30.84	4.47	4.25
$[La(GBP)_2]^{3+}$	+0.44	83.05	4.82	3.63
$[La(GBP)_3]^{3+}$	+0.41	74.03	5.06	3.33

Габапентин реализует несколько ключевых видов биологической активности, что показывают данные из таблицы 4.

Таблица 4. Вероятность проявления фармакологической активности габапентина (PASS Online)

Вероятность присутствия биологической активности P_a	Вероятность отсутствия биологической активности P_i	Эффект
0.894	0.005	субстрат CYP2J
0.811	0.002	агонист GABA-C рецепторов
0.745	0.008	противосудорожное средство
0.708	0.009	обезболивающее средство
0.855	0.015	лечение фобических расстройств
0.799	0.012	ингибитор NADPH-пероксидазы
0.744	0.010	ингибитор супероксиддисмутазы

Наиболее изученным и фармакологически значимым механизмом является агонизм рецепторов GABA-C ($P_a=0.811$) – влияние на синтез и высвобождение γ -аминомасляной кислоты, что возможно для структуры препарата, схожей с данной молекулой. Это обеспечивает противосудорожный ($P_a=0.745$) и обезболивающий ($P_a=0.708$) эффект. Другим важным показателем является лечение фобических расстройств ($P_a=0.855$). Вклад как в нейропротекторные, так и в побочные эффекты вносит способность габапентина быть ингибитором NADPH-пероксидазы ($P_a=0.799$) и супероксиддисмутазы ($P_a=0.744$), что отражает влияние на окислительный стресс. Габапентин теоретически также способен быть субстратом фермента CYP2J2 системы цитохрома P450, но клинического значения данная активность не имеет, так как препарат практически не метаболизируется и элиминируется через почки в практически неизменном виде [17].

Важно, что габапентин имеет 8 теоретически возможных побочных эффектов (при $P_a>0.7$; см. таблицу 5), некоторые из которых характеризуются высокой и средней степенью тяжести: рвота с кровью ($P_a=0.801$), скрытое кровотечение ($P_a=0.747$), анемия ($P_a=0.773$), желудочно-кишечное кровотечение ($P_a=0.754$) и др.

**Таблица 5.** Вероятность проявления побочных эффектов габапентина (PASS Online)

Вероятность присутствия побочных эффектов P_a	Вероятность отсутствия побочных эффектов P_i	Эффект
0.801	0.013	рвота с кровью
0.733	0.005	анемия
0.798	0.038	озноб
0.754	0.013	желудочно-кишечное кровотечение
0.747	0.017	скрытое кровотечение
0.736	0.013	гиперхолестеринемия
0.737	0.035	чистая эритроцитарная аплазия
0.710	0.040	афтозная язва

В отличие от лиганда габапентина, комплексы La(III) с рассматриваемыми координационными числами 2 и 3 (которые представляют наибольший интерес с точки зрения критериев биодоступности), проявляют новые виды потенциальной биологической активности – см. таблицу 6. Так, для комплекса с координационным числом (КЧ) 2 характерно проявление антисеборейных свойств ($P_a=0.704$), сохраняется антагонизм GABA-C рецепторов ($P_a=0.741$). Наиболее перспективным для дальнейших биомедицинских исследований является соединение с КЧ 3, т.к. оно обладает высокой вероятностью проявления обезболивающего ($P_a=0.904$) и противоопухолевого ($P_a=0.837$) эффекта против множественной миеломы.

Таблица 6. Вероятность проявления фармакологической активности комплексов лантана с габапентином (PASS Online)

Эффект	Вероятность проявления фармакологической активности у комплекса с КЧ=2 состава $[\text{La}(\text{GBP})_2]^{3+}; P_a(P_i)$	Вероятность проявления фармакологической активности у комплекса с КЧ=3 состава $[\text{La}(\text{GBP})_3]^{3+}; P_a(P_i)$
Обезболивающее средство	0.748 (0.007)	0.904 (0.004)
Противоопухолевый (множественная миелома)	-	0.837 (0.002)
Лечение фобических расстройств	0.835 (0.022)	0.812 (0.029)
Защита слизистых оболочек	0.795 (0.020)	0.767 (0.028)
Антисеборейный	0.704 (0.037)	-
Агонист GABA-C рецепторов	0.741 (0.037)	-
Ингибитор убихинон-цитохром-С редуктазы	0.749 (0.051)	0.714 (0.063)

Проявление новых видов биологической активности связано с принципиальным изменением физико-химических и координационных свойств молекулы при образовании комплексного соединения.

Среди побочных эффектов рассматриваемых комплексов металлов важно отметить неврологические и системные побочные эффекты (эйфория, потеря веса и др.), значение P_a которых понижается при переходе к КЧ=3, что указывает на улучшение профиля безопасности в сравнении с КЧ=2 (см. таблицу 7).



Таблица 7. Вероятность проявления побочных эффектов комплексов лантана с габапентином (PASS Online)

Побочный эффект	Вероятность проявления побочного эффекта у комплекса с КЧ = 2 состава $[La(GBP)_2]^{3+}$; $P_a(P_i)$	Вероятность проявления побочного эффекта у комплекса с КЧ = 3 состава $[La(GBP)_3]^{3+}$; $P_a(P_i)$
Эйфория	0.957 (0.004)	0.948 (0.004)
Потеря веса	0.913 (0.003)	0.875 (0.003)
Гипергидроз	0.890 (0.007)	0.861 (0.009)
Гастротоксичность	0.754 (0.034)	0.798 (0.026)
Зависимость	0.788 (0.007)	0.763 (0.009)

Выводы

Разработан способ синтеза водорастворимого комплекса лантана (III) с габапентином, эффективность которого подтверждается высоким выходом (75%); индивидуальность соединения подтверждена ИК- и УФ-видимой спектроскопией. Спектральные характеристики: 2925 (ν_{as} CH₂), 2855 (ν_s CH₂), 1550 (ν_{as} COO⁻), 1399 (ν_s COO⁻), 1306 (C-N), 1193 (C-O), 1113, 1038, 929 (δ CH₂), 825, 795 (La³⁺-O); λ_{max} =302 нм. Установлено, что комплексообразование сохраняет перспективы биологической активности, присущей исходному лиганду, а также создает возможность придания принципиально новых терапевтических свойств. Полученные данные обосновывают перспективность дальнейших доклинических исследований комплекса $[La(GBP)_3]^{3+}$ в качестве многофункционального агента для лечения нейропатической боли (P_a =0.904), фобических расстройств (P_a =0.812) и онкологических заболеваний (P_a =0.837), требующего, однако, разработки специальных лекарственных форм для минимизации прогнозируемой ЖКТ-токсичности (P_a =0.798).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список источников

1. Bünzli J. C. G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Acc. Chem. Res.*, 2006, 39 (1), 53–61. DOI: 10.1021/ar0400894
2. David T., Šedinová M., Myšková A. Ultra-inert lanthanide chelates as mass tags for multiplexed bioanalysis. *Nat. Commun.*, 2024, 15, 9836. DOI: 10.1038/s41467-024-53867-1
3. Zhang Q., O'Brien S., Grimm J. Biomedical applications of lanthanide nanomaterials, for imaging, sensing and therapy. *Nanotheranostics*, 2022, 6(2), 184. DOI: 10.7150/ntno.65530
4. Бутранова О. И., Зырянов С. К. Применение габапентина для терапии нейропатической боли: взгляд с позиций доказательной медицины. *Фармация и фармакология*, 2024, (1), 74-88. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-gabapentina-dlya-terapii-neyropaticheskoy-boli-vzglyad-s-pozitsiy-dokazatelnoy-meditsiny> (дата обращения: 26.03.2026)
5. Фролова В. И., Гушанская Е. В., Медведев В. Э. Адъювантная терапия депрессий препаратом габапентин. *СТПН*, 2023, (3–4), 27-34. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/adyuvantnaya-terapiya-depressiy-preparatom-gabapentin> (дата обращения: 26.03.2026)



6. **Swetha G. A., Sachin H. P., Choudhuri J. R.** Performance of an anticonvulsant drug, expired gabapentin, on zinc corrosion in an acidic environment. *Emerg. Mat.*, 2023, 6 (2), 721–740. DOI: 10.1007/s42247-023-00481-4
7. **Manna D., Ghanty T. K.** Complexation behavior of trivalent actinides and lanthanides with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid based ligands: insight from density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14 (31), 11060–11069. DOI: 10.1039/C2CP40083A
8. **Cherkasova E. V.** Structural characteristics of (N-thiocyanato) chromates (III) of lanthanides (III) with pyridine-3-carboxylic acid. *Russ. J. of Coord. Chem.*, 2025, 51 (7), 579–585. DOI: 10.1134/S1070328425600366
9. **Gourdon L., Cariou K., Gasser G.** Phototherapeutic anticancer strategies with first-row transition metal complexes: a critical review. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, 51 (3), 1167–1195. DOI: 10.1039/D1CS00609F
10. **Lugones Y., Loren P., Salazar L. A.** Cisplatin resistance: genetic and epigenetic factors involved. *Biomolecules*, 2022, 12 (10), 1365. DOI: 10.3390/biom12101365
11. **Zhang Y.** DNA binding studies and in-vitro anticancer studies of novel lanthanide complexes. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, 279, 135048. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.135048
12. **Galaup C.** Luminescent lanthanide complexes for reactive oxygen species biosensing and possible application in Alzheimer's diseases. *FEBS J.*, 2022, 289 (9), 2516–2539. DOI: 10.1111/febs.15859
13. **Akitsu T.** Lanthanide complexes in recent molecules. *Molecules*, 2022, 27 (18), 6019. DOI: 10.3390/molecules27186019
14. **Hassan S. S. M., Mahmoud W. H.** Spectrophotometric, potentiometric, and gravimetric determination of lanthanides with peri-dihydroxynaphthindenone. *Anal. Chem.*, 1982, 54 (2), 228–231. DOI: 10.1021/ac00239a019
15. **Blagojević D.** Determination of chloride content in bottled mineral water. *Acta Sci. Balcanica*, 2022, 3 (1). DOI: 10.7251/ASB220301003B
16. **ОФС.1.2.1.0005.15 Растворимость.** Государственная фармакопея Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: <https://pharmascopeia.regmed.ru/> (дата обращения: 26.03.2026)
17. **Bockbrader H. N., Wesche D., Miller R., Chapel S., Janiczek N., Burger P.** A comparison of the pharmacokinetics and pharmacodynamics of pregabalin and gabapentin. *Clin. pharmacokinet.*, 2010, 49(10), 661–669. DOI: 10.2165/11536200-000000000-00000

Поступила в редакцию 26.03.2026

Одобрена после рецензирования 23.04.2026

Принята к опубликованию 12.05.2026



Научная статья

УДК 547.793.4

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-36-43

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Ю.Р. Юсифова¹, А.А. Фирстова¹, А.С. Лебедев²

Юлия Руслановна Юсифова, студент; Анастасия Андреевна Фирстова, канд. хим. наук, доцент;
Антон Сергеевич Лебедев, канд. хим. наук, доцент

¹ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль,
Московский пр., д. 88; fristovaaa@ystu.ru

²ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», 150003, Россия, г. Ярославль,
ул. Советская, д. 14.

Ключевые слова:
1,3,4-оксадиазолы;
циклизация,
твердофазный метод

Аннотация. Разработан эффективный метод синтеза 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов, включающий получение исходных гидразидов ароматических кислот, их превращение в N-ацилгидразоны и последующую окислительную циклизацию с использованием системы I_2/K_2CO_3 в среде ДМСО. Показано, что предложенный подход обеспечивает высокие выходы целевых 1,3,4-оксадиазолов (до 78%).

Для цитирования:

Юсифова Ю.Р., Фирстова А.А., Лебедев А.С. Перспективный подход к синтезу 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 36-43.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>

Введение

Производные 1,3,4-оксадиазола занимают особое место в современной органической химии благодаря уникальному сочетанию высокой термической и химической стабильности, разнообразию методов синтеза и широким возможностям структурной модификации. Интерес к этим соединениям неуклонно растет, что обусловлено их универсальностью и востребованностью в самых разных областях: от медицинской химии до создания функциональных материалов для оптоэлектроники.

1,3,4-Оксадиазолы широко используются в оптоэлектронике в качестве эффективных люминофоров и материалов для органических светоизлучающих диодов (OLED) [1]. Благодаря высокой термической стабильности, устойчивости к окислению и способности к электронному транспорту, производные оксадиазолов применяются при создании эмиссионных и электрон-транспортных слоев в дисплеях. Известно, что такие компании, как Samsung и LG [2], активно используют OLED-технологии на основе подобных материалов в своих смартфонах и телевизорах, что подтверждает их практическую значимость и высокие эксплуатационные характеристики



Химический состав оксадиазолов, в частности 1,3,4-оксадиазолов, привлекает внимание исследователей благодаря разнообразию методов их синтеза и перспективам применения в медицинской и полимерной химии [3].

Способы синтеза 1,3,4-оксадиазолов основаны на реакциях конденсации и последующей циклизации производных карбоновых кислот с карбонильными соединениями [4, 5].

Также одним из методов получения 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов является циклизация под действием агентов: POCl_3 , H_2SO_4 , P_2O_5 [6-8, 9-11]. Однако использование ультразвука [12] показывает значительное сокращение времени протекания реакции, а также достижение высокого выхода целевого продукта.

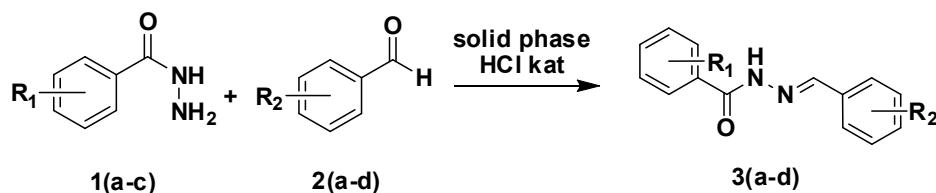
Целью работы является разработка простого и эффективного метода синтеза 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов, содержащих различные ароматические заместители.

Основная часть

В качестве исходных соединений были выбраны замещенные бензгидразиды **1**, что обусловлено их доступностью и высокой реакционной способностью. Бензгидразиды **1** вводили в реакцию с ароматическими альдегидами **2** с получением *N*-ацилгидразинов **3**. Обычно данную реакцию проводят в среде уксусного ангидрида или смеси уксусный ангидрид / уксусная кислота [13-15]. Известен одностадийный синтез 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов, которые получают непосредственно из ацилгидразида и ароматических альдегидов с использованием 1,4-бис(трифенилфосфоний)-2-бутенпероксодисульфата (ВТРВР) в качестве окислителя в неводных и апротонных растворителях [16]. Данные методы имеют ряд недостатков: применение агрессивных растворителей, сложные и дорогие реагенты, низкий выход целевых продуктов.

Нами предложен твердофазный метод синтеза, отличающийся от классического твердофазного метода [17-20] тем, что данная реакция не требует наличия полимерного линкера, реагенты доступны, выход целевых продуктов от 79 до 100%. Отсутствие растворителя, нагревания делает метод применимым в концепции «зеленой» химии.

Взаимодействие альдегида с гидразидом карбоновой кислоты протекает в твердой фазе и катализируется соляной кислотой (Схема 1). Выход продукта от 79 до 100%.



1: $\text{R}_1 = \text{H}$ (a), $\text{R}_1 = 4\text{-Cl}$ (b), $\text{R}_1 = 2\text{-OH}$ (c);

2: $\text{R}_2 = \text{H}$ (a), $\text{R}_2 = 4\text{-Cl}$ (b), $\text{R}_2 = 2,4\text{-OMe}$ (c), $\text{R}_2 = 2\text{-OH}$ (d);

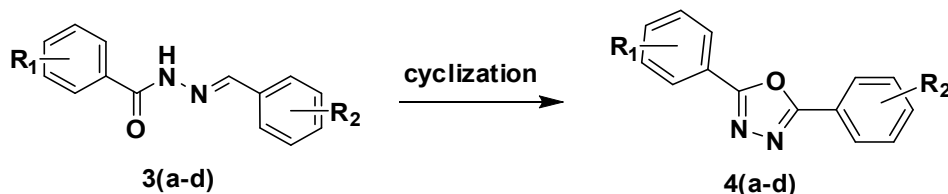
3: $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{H}$ (a); $\text{R}_1 = 4\text{-Cl}$, $\text{R}_2 = 4\text{-Cl}$ (b); $\text{R}_1 = 4\text{-Cl}$, $\text{R}_2 = 2,4\text{-OMe}$ (c); $\text{R}_1 = 2\text{-OH}$, $\text{R}_2 = 2\text{-OH}$ (d)

Схема 1

Таблица 1. Выходы продуктов **3(a-d)**

№	Соединение 3	R ₁ , R ₂	Выход, %
1	a	R ₁ = H, R ₂ = H	100
2	b	R ₁ = 4-Cl, R ₂ = 4-Cl	84
3	c	R ₁ = 4-Cl, R ₂ = 2,4-OMe	79
4	d	R ₁ = 2-OH, R ₂ = 4-OH	80

Далее полученные *N*-ацилгидразоны **3(a-d)** без дополнительной очистки вводили в реакцию циклизации с целью получения оксадиазольного кольца.



3, 4: R₁ = H, R₂ = H (**a**); R₁ = 4-Cl, R₂ = 4-Cl (**b**); R₁ = 4-Cl, R₂ = 2,4-OMe (**c**); R₁ = 2-OH, R₂ = 2-OH (**d**)

Схема 2

При использовании методик циклизации, включающих такие системы как POCl₃/толуол, POCl₃/ДМФА, КДИ/ТГФ, наблюдались примеси исходных соединений. Такой подход имеет ряд недостатков: необходимость дополнительной очистки, низкий выход, сложность выделения продуктов.

Для синтеза 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов нами применена система I₂/K₂CO₃ в среде ДМСО. Данный метод является наиболее эффективным и универсальным, позволяя получать целевые продукты с выходом до 78% и высокой степенью чистоты. Также был опробован твердофазный метод с использованием системы I₂/K₂CO₃, что позволило добиться хороших результатов. В дальнейшей работе нами опробован *one-pot* синтез, который позволил получить продукты с высоким выходом, без дополнительной очистки, без применения нагревания, растворителей, а также сократить время реакции.

Таблица 2. Выходы продуктов **4(a-d)**

№	Соединение 4	R ₁ , R ₂	Выход, %
1	a	R ₁ = H, R ₂ = H	61
2	b	R ₁ = 4-Cl, R ₂ = 4-Cl	71
3	c	R ₁ = 4-Cl, R ₂ = 2,4-OMe	75
4	d	R ₁ = 2-OH, R ₂ = 4-OH	78

Строение полученных соединений подтверждено методами спектрального анализа: ИК-спектроскопией, ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией.

Так, для 2-(4-хлорфенил)-5-(3,5-диметоксифенил)-1,3,4-оксадиазола **4e** в ИК спектре наблюдаются характеристические полосы 3089, 3066 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям С-Н ароматических колец, полосы 2989, 2942, 2838 см⁻¹ соответствуют колебаниям свободной -CH₃ группе. Далее характеристические полосы 1553 см⁻¹ и 1534 см⁻¹, которые соответствуют связи С=N оксадиазольного кольца, характеристические полосы 1274 см⁻¹ и 1238 см⁻¹ колебания С-О-С в гетероциклическом кольце, связь С-Cl



соответствует полосе при 1068, 968 и 858 см^{-1} показывают 1,3,5-замещение в ароматическом кольце, а также 1,4-замещение при 835 см^{-1} .

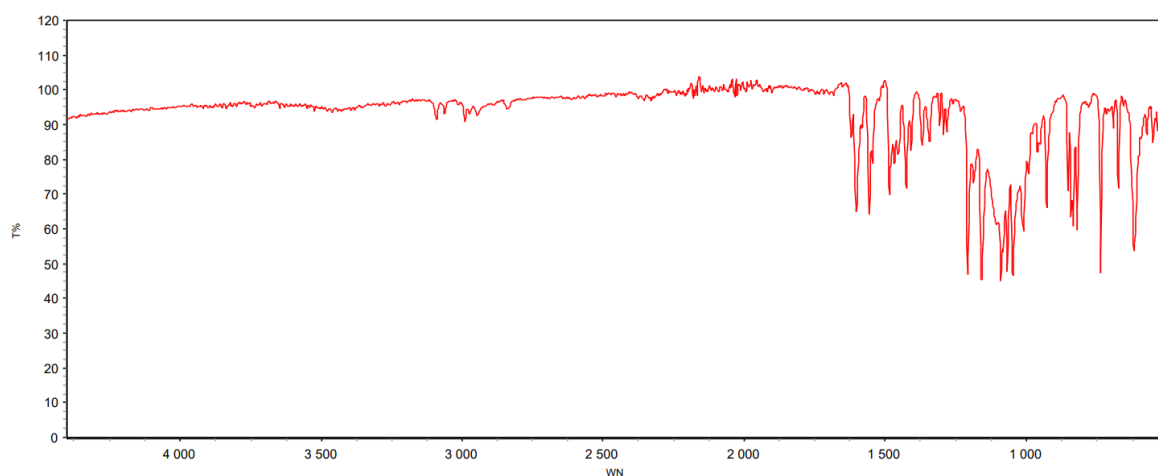


Рис. 1. ИК спектр 2-(4-хлорфенил)-5-(3,5-диметоксифенил)-1,3,4-оксадиазол **4e**

В ЯМР спектре 2-(4-хлорфенил)-5-(3,5-диметоксифенил)-1,3,4-оксадиазола **4e** (Рис. 2) наблюдаются химические сдвиги для протонов ароматических колец в области 8.18 и 7.71 м.д., 7.26 м.д. Протон при атоме углерода C2 ароматического кольца имеет химический сдвиг 6.79 м.д., протоны метоксигрупп выходят на спектре в виде синглета в области 3.86 м.д.

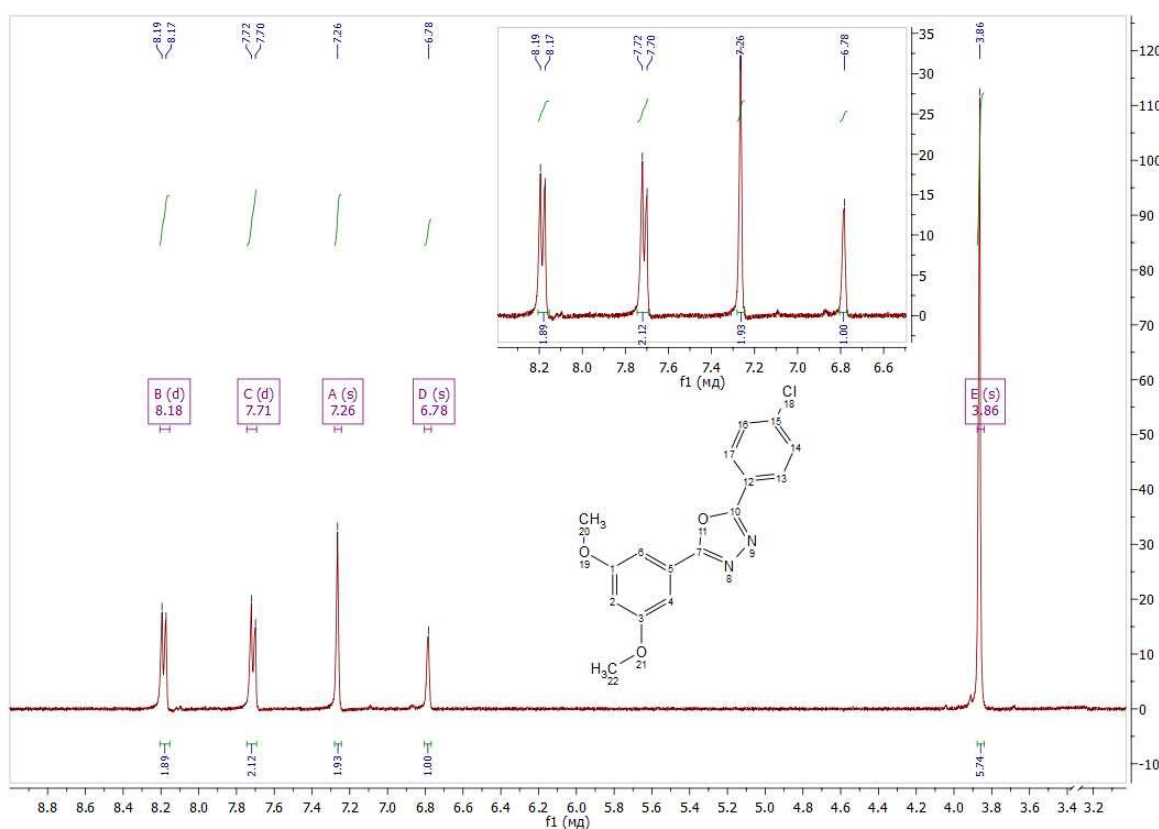


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H 2-(4-хлорфенил)-5-(3,5-диметоксифенил)-1,3,4-оксадиазол **4e**

В спектрах ЯМР C^{13} для полученных соединений наблюдаются сигналы всех атомов углерода.



В масс-спектрах под действием электронного удара для всех синтезированных соединений **4(a-d)** наблюдался молекулярный ион. Масс-спектр соединения 2-(4-хлорфенил)-5-(3,5-диметоксифенил)-1,3,4-оксадиазола **4e** представлен на рисунке 3.

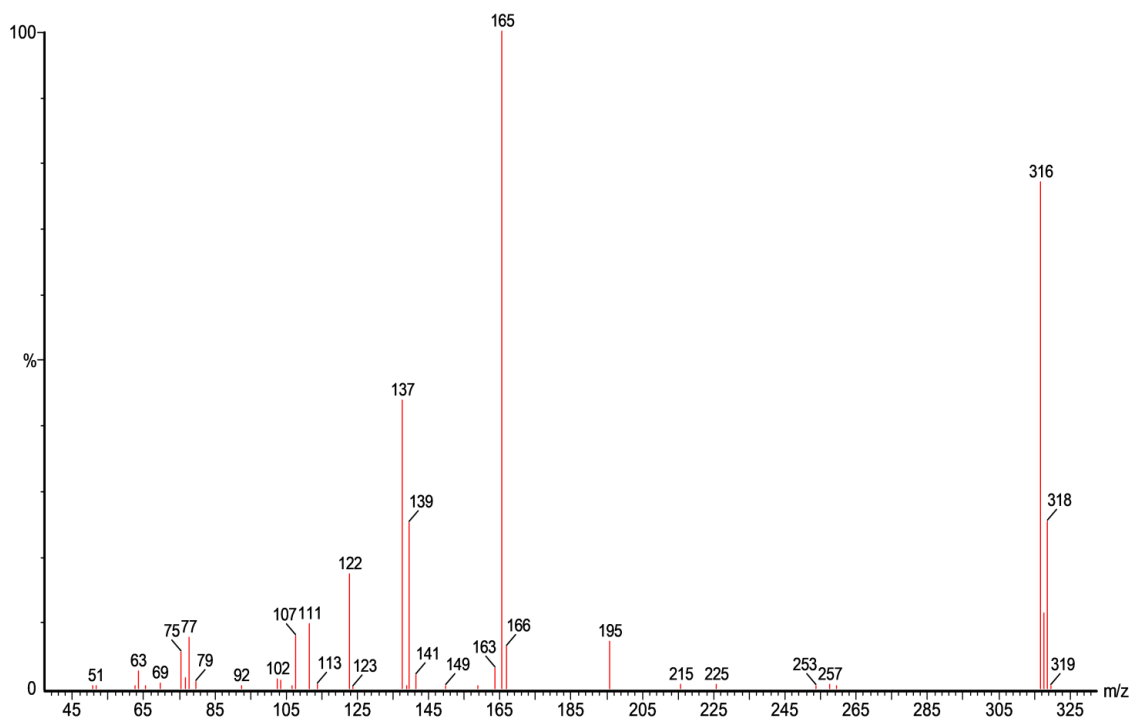


Рис. 3. Масс-спектр 2-(4-хлорфенил)-5-(3,5-диметоксифенил)-1,3,4-оксадиазола **4e**

Выводы

В ходе выполнения работы разработан эффективный метод синтеза 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазолов, включающий твердофазное получение *N*-ацилгидразонов из ароматических гидразидов и альдегидов (выход 79-100%) с последующей окислительной циклизацией в системе I_2/K_2CO_3 в среде ДМСО. Показано, что предложенный подход обеспечивает выходы целевых гетероциклов до 93%, отличается доступностью реагентов, отсутствием агрессивных сред и соответствует принципам «зеленой» химии.

Экспериментальная часть

Контроль протекания реакций и идентификация синтезированных соединений осуществлялись с использованием тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Kieselgel-G (MerckSi 254F). В качестве элюента применялась смесь петролейного эфира, толуола, ацетона и уксусной кислоты в соотношении 50:30:50:1 (по объему).

Инфракрасные (ИК) спектры регистрировались на Фурье-спектрометре PerkinElmer «SpectrumTwo» с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры 1H и ^{13}C ЯМР записывали на приборе Varian UNITY Plus 400 МГц при 303 К. Все соединения анализировали в виде 5% растворов в ДМСО- d_6 с внутренним стандартом тетраметилсиланом (ТМС). Химические сдвиги ЯМР 1H



приведены относительно остаточного сигнала (δ Н2.5м.д.). Химические сдвиги ЯМР ^{13}C приведены относительно центрального сигнала растворителя (δ С 39.5 м.д.). Температура плавления соединений определялась на приборе Electrothermal IA 9300 Series. Масс-спектры высокого разрешения записаны на устройстве «Bruker micrOTOF II» с ионизацией электрораспылением (ИЭР). Реагенты и растворители («Aldrich», «Acros») являются коммерчески доступными и были использованы без предварительной очистки.

Синтез *N*-ацилгидразонов. Общая методика.

В фарфоровую ступку помещают гидразид **1** (0.7 ммоль), к нему прибавляют альдегида **2** (0.7ммоль). В реакционную смесь добавляют 1-2 капли 10%-ного раствора соляной кислоты. Реакционную смесь растирают в течение 5 мин. Полученные *N*-ацилгидразоны выделяют в воду, фильтруют и сушат. Полученные продукты вводят в реакцию циклизации без дополнительной очистки.

3a *N'*-(фенилметилен)бензгидразид: выход 165 мг (100%), т.пл. 163-164 °С.

3b 4-хлор-*N'*-[(4-хлорфенил)метилен]бензогидразид: выход 138 мг (84%), т.пл. 186-187 °С.

3c 4-хлор-*N'*-[(2,4-диметоксифенил)метилен]бензогидразид: выход 129 мг (79%), т.пл. 179-182°С.

3d 2-гидрокси-*N'*-[(2-гидроксифенил)метилен]бензогидразид: выход 146 мг (89%), т.пл. 201-202°С.

Синтез 2,5-дизамещенных 1,3,4-оксадиазола. Общая методика.

В колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещают *N*-ацилгидразон **2** (0.45 ммоль) в ДМСО (10 мл), затем прибавляют поташ (1.35 моль) и кристаллический йод (0.9 ммоль). Реакционную смесь кипятят, окончание реакции определяют методом ТСХ. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры. Продукт реакции осаждают в воду, фильтруют и сушат на воздухе.

4a 2,5-Дифенил-1,3,4-оксадиазол: выход 605 мг (61%), т.пл. 138-139 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1548 (ν C=N оксадиазол), 1475 (ν C=C Ar), 1439 (ν C=C Ar), 1270 (ν C-O-C оксадиазол), 1068 (ν N-N), 963 (δ C-H Ar), 712, 684 (δ C-H Ar, моно-замещение). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 7.56-7.68 (м, 5H, Ph), 8.09-8.15 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 124.03, 124.16, 124.69, 124.74, 127.39, 127.68, 130.12, 130.36, 132.76, 133.04, 164.72, 164.86. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн (%)): 222 $[\text{M}]^+$ (100), 165 (98), 105 (89), 77 (65), 51 (35). Найдено (%): С, 75.71; Н, 4.50; N, 12.56. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено (%): С, 75.66; Н, 4.54; N, 12.60.

4b 2,5-бис(4-хлорфенил)-1,3,4-оксадиазол: выход 704 мг (71%), т.пл. 181-182°С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 1603 (ν C=C Ar), 1550 (ν C=N оксадиазол), 1471 (ν C=C Ar), 1188 (ν C-O-C оксадиазол), 1091 (ν C-Cl), 839 (1,4-замещение), 739 (1,4-замещение). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 7.71 (д, J = 7.5 Гц, 4H, Ar), 8.15 (д, J = 7.9 Гц, 4H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 122.93, 123.39, 129.24, 129.54, 130.24, 130.49, 136.83, 137.63, 137.99, 138.75, 164.08, 164.22. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Iотн (%)): 291 $[\text{M}]^+$ (55),



199 (50), 139 (100), 111 (49), 75 (20). Найдено (%): C, 57.76; H, 2.77; N, 9.62. $C_{14}H_8Cl_2N_2O$. Вычислено (%): C, 57.64; H, 2.80; N, 9.65.

4с 2-(4-хлорфенил)-5-(2,5-диметоксифенил)-1,3,4-оксадиазол: выход 546 мг (55%), т.пл. 135-136 °С. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3089, 3066 (ν C-H Ar), 2989, 2942, 2838 (ν C-H CH_3 , O- CH_3), 1617, 1599 (ν C=C Ar), 1553, 1534 (ν C=N оксадиазол), 1485, 1452, 1425 (ν C=C Ar, δ C-H), 1402, 1365, 1287, 1274, 1238 (ν C-O-C метокси), 1206 (ν C-O-C оксадиазол), 1068 (ν C-Cl), 1045, 1013 (ν C-O метокси), 986, 958, 931, 858 (δ C-H Ar, 1,3,5-замещение), 835 (δ C-H Ar, 1,4-замещение). Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 3.86 (с, 6H, OMe), 6.79 (д, J = 1.9 Гц, 1H, Ar), 7.26 (с, 2H, Ar), 7.71 (д, J = 7.2 Гц, 2H, Ar), 8.18 (д, J = 8.6 Гц, 2H, Ar). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 56.24, 56.59, 56.82, 104.79, 105.22, 105.66, 122.85, 125.51, 129.57, 129.71, 130.26, 130.44, 137.46, 137.53, 161.71, 162.27. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Иотн (%)): 316 $[M]^+$ (85), 165 (100), 137 (55), 111 (30), 75 (10). Найдено (%): C, 60.60; H, 4.11; N, 8.89. $C_{16}H_{13}ClN_2O_3$. Вычислено (%): C, 60.67; H, 4.14; N, 8.84.

4d 2,2'-(1,3,4-оксадиазол-2,5-диил)дифенол: выход 774 мг (78%), т.пл. 277-278 °С. ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3181 (ν OH), 1603 (ν C=C Ar), 1551 (ν C=N оксадиазол), 1485, 1447 (ν C=C Ar), 1371 (δ OH), 1295, 1266 (ν C-O Ar), 1232 (ν C-O-C), 1190, 1156 (ν C-O-C), 755 (1,2-замещение). Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 6.93 (д, J = 2.7 Гц, 1H, Ar), 6.96 (д, J = 3.2 Гц, 1H, Ar), 6.99 (д, J = 8.2 Гц, 1H, Ar), 7.34-7.29 (м, 1H, Ar), 7.48-7.42 (м, 1H, Ar), 7.59-7.54 (м, 1H, Ar), 7.89 (дд, J = 7.8, 1.1 Гц, 1H), 8.68 (с, 1H, Ar), 11.22 (с, 1H, OH), 11.97 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 116.31, 117.10, 117.96, 119.30, 119.67, 120.07, 129.26, 130.11, 132.28, 134.63, 149.57, 158.16, 159.66, 165.15. Найдено (%): C, 66.16; H, 3.99; N, 11.10. $C_{14}H_{10}N_2O_3$. Вычислено (%): C, 66.14; H, 3.96; N, 11.02.

Список источников

1. Li Z., Li W., Keum C., Archer E., Zhao B., Slawin A.M.Z., Huang W., Gather M.C., Samuel I.D.W., Zysman-Colman E. 1,3,4-Oxadiazole-based deep blue thermally activated delayed fluorescence emitters for organic light-emitting diodes. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 24772–24785. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08479
2. Ye H., Wu H., Chen L., Ma S., Zhou K., Yan G., Shen J., Chen D., Su S.-J. Synthesis, properties, calculations and applications of small molecular host materials containing oxadiazole units with different nitrogen and oxygen atom orientations for solution-processable blue phosphorescent OLEDs. *Electron. Mater. Lett.*, 2018, 14, 89–100. DOI: 10.1007/s13391-018-0011-8
3. Юсифова Ю.Р., Фирстова А.А. 1,3,4-Оксадиазолы: стратегии синтеза и применение. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2025, 6(2), 8–33. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>
4. Voronin A.A., Fedyanin I.V., Chupakov A.M., Pivkina A.N., Muravyev N.V., Strelenko Y.A., Klenov M.S., Lumpert D.B., Tartakovsky V.A. 4H-[1,2,3]Triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxide and Its Salts: Promising Multipurpose Energetic Materials. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(9), 9401–9407. DOI: 10.1021/acsaem.0c01769
5. Kushwaha D., Tiwari V.K. Click Inspired Synthesis of 1,2,3-Triazole-linked 1,3,4-Oxadiazole Glycoconjugates. *J. Heterocycl. Chem.*, 2017, 54(4), 2454–2462. DOI: 10.1002/jhet.2845
6. Alkhaldi A.A.M., Abdelgawad M.A., Youssif B.G.M., El-gendy A.O., De Koning H.P. Synthesis, antimicrobial activities and GAPDH docking of novel 1,2,3-triazole derivatives. *Trop. J. Pharm. Res.*, 2019, 18(5), 1101–1108. DOI: 10.4314/tjpr.v18i5.27
7. Frohlichova Z., Tomascikova J., Imrich I., Kristian P., Danihel I., Bohm S., Sabolova D. Synthesis and properties of novel biologically interesting polycyclic 1,3,4-oxadiazoles containing acridine/acridone moieties. *Heterocycles*, 2009, 77(2), 1019–1035. DOI: 10.1002/chin.200928133



8. **Beal D.M., Bryans J.S., Johnson P.S., Newman J., Pasquinet C., Peakman T.M., Ryckmans T., Wheeler S.** Preparation of triazolobenzodiazepine derivatives as Vasopressin V1a antagonists. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52(45), 5913–5917. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.011
9. **Karthikeyan M.S., Prasad D.J., Mahalinga M., Holla B.S.** Antimicrobial studies of 2,5-dichloro-5-fluorophenyl containing oxadiazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2008, 43(1), 25–31. DOI: 10.1016/j.ejmech.2007.03.013
10. **Kaur H., Kumar S., Vishwakarma P., Sharma M.** Synthesis and antipsychotic and anticonvulsant activity of some new substituted oxadiazolylazetidinonyl/thiazolidinonylcarbazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45(7), 2777–2783. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.02.060
11. **Sharba A.H.K., Al-Bayati R.H., Aouad M.** Synthesis of oxadiazoles, triazoles and triazole derived from benzo[b]thiophene. *Molecules*, 2005, 10(9), 1161–1168. DOI: 10.3390/10091161
12. **Pitasse-Santos P., Sueth-Santiago V., Lima-Marco E.F.** 1,2,4- and 1,3,4-Oxadiazoles as Scaffolds in the Development of Antiparasitic Agents. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, 29(3), 435–456. DOI: 10.21577/0103-5053.20170208
13. **Li Z., Wang X.** Synthesis and Biological Evaluation of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Indian J. Chem., Sect. B*, 2003, 42B, 941–944.
14. **Rostom S.A.F., Shalaby M.A., El-Demellawy M.A.** Design and Synthesis of Novel Anticancer Agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, 38, 959–974. DOI: 10.1016/j.ejmech.2003.08.003
15. **Nayak A.S., Baby G., Bhavani P.D., Madhukar G., Niharikha B., Sudha K.** Design, microwave assisted synthesis and characterization of oxadiazoles. *World J. Pharm. Res.*, 2023, 12, 991–995. DOI: 10.20959/wjpr202313-29065
16. **Hedrick J.L., Twieg R.** Design of High-Performance Polymers for Electronic Applications. *Macromolecules*, 1992, 25, 2021–2025. DOI: 10.1021/ma00033a028
17. **Lam K.S., Salmon S.E., Hersh E.M., Hruby V.J., Kazmierski W.M., Knapp R.J.** A New Type of Synthetic Peptide Library for Identifying Ligand-Binding Activity. *Nature*, 1991, 354, 82–84. DOI: 10.1038/354082a0
18. **DeWitt S.H., Kiely J.S., Stankovic C.J., Schroeder M.C., Cody D.M.R., Pavia M.R.** Diversomers – An Approach to Nonpeptide, Nonoligomeric Chemical Diversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1993, 90, 6909–6913. DOI: 10.1073/pnas.90.15.6909
19. **Cankarova N., Krchnak V.** Solid-Phase Synthesis Enabling Chemical Diversity. In: *Diversity-Oriented Synthesis: Basics and Applications in Organic Synthesis, Drug Discovery, and Chemical Biology*; Trabocchi A., Ed.; Wiley: N.Y., 2013, 201–252. DOI: 10.1002/9781118618110.ch7
20. **Hwang J.Y., Choi H.S., Lee D.H., Gong Y.D.** Solid-Phase Synthesis of 1,3,4-Oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Selective, Reagent-Based Cyclization of Acyldithiocarbamate Resins. *J. Comb. Chem.*, 2005, 7, 816–819. DOI: 10.1021/cc0500957

Поступила в редакцию 27.04.2026

Одобрена после рецензирования 20.05.2025

Принята к опубликованию 28.05.2025



Научная статья

УДК 66-914.5

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-44-54

ПЕРСПЕКТИВЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И КОНТРОЛЯ МЕТАЛЛОВ В ВОДОЕМАХ ИВАНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Д.В. Ситанов¹, П.Б. Разговоров², Д.И. Блинов¹, Д.А. Лебедев¹

Дмитрий Вячеславович Ситанов, канд. хим. наук, доцент; Павел Борисович Разговоров, д-р техн. наук, профессор; Даниил Игоревич Блинов, магистрант; Денис Александрович Лебедев, бакалавр

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 15000, Россия, г. Иваново, Шереметевский просп., д.7, sitanov@isuct.ru

²ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский просп., д. 88, razgovorovpb@ystu.ru

Ключевые слова:

диэлектрический
барьерный разряд,
оптическая эмиссионная
спектроскопия, водоемы
Ивановской области,
идентификация
загрязнений, контроль
металлов

Аннотация.

Изучается возможность использования оптической эмиссионной спектроскопии, в которой в качестве источника возбуждения служит диэлектрический барьерный разряд, реализуемый на экспериментальной установке со слюдяной пластиной «Partsko» (частота 1-50 кГц, напряжение на электродах 3-5 кВ) для диагностики и контроля содержания загрязняющих веществ и, в частности, металлов в водоемах естественного происхождения. Данный физико-химический метод является инновационным и перспективным для идентификации и анализа источников загрязнения металлами сточных вод от промышленных предприятий, организаций сельского хозяйства, бытовых объектов и транспортной инфраструктуры.

Для цитирования:

Ситанов Д.В., Разговоров П.Б., Блинов Д.И., Лебедев Д.А. Перспективы диэлектрического барьерного разряда для диагностики и контроля металлов в водоемах Ивановской области // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 44-54. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>

Введение

Физико-химические методы исследования, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, занимают центральное место в современной науке и технике, обеспечивая возможность для идентификации, количественного анализа и исследования состава веществ различного происхождения. Эти методы позволяют получать ценную информацию о строении, физических и химических свойствах исследуемых материалов, не прибегая к разрушающему воздействию, что делает их надежными инструментами в широком спектре научных исследований и промышленных применений [1].



В частности, далеко за рамки идентификации веществ вышли спектральные методы. Они играют важную роль в проведении фундаментальных исследований, позволяют оценить атомную и молекулярную структуру, изучить специфику межмолекулярных взаимодействия, кинетику химических реакций и процессы переноса энергии [2, 3]. В материаловедении спектроскопия позволяет анализировать состав сплавов и качество наносимых и отвержденных покрытий, контролировать процессы роста кристаллов, и это еще не полный перечень ее практического применения [4, 5].

Востребованность различных спектральных методов для решения многочисленных промышленных физико-химических и повседневных задач демонстрирует высокую эффективность. В частности, в 2020-х гг. широкое распространение получают недорогие рентгенофлуоресцентные спектрометры для идентификации ювелирных товаров на таможне, проверки их качества и степени чистоты [6]. В ряду актуальных практических задач можно отметить анализ остатков древних артефактов с помощью рентгеновской флуоресцентной спектрометрии (РФЭС). Рамановскую спектроскопию (спектроскопию комбинационного рассеяния) в настоящее время используют для выявления биомаркеров рака в тканях, ранней диагностики заболеваний и повышения эффективности лечения. Ближняя инфракрасная спектроскопия (БИК-спектроскопия) применяется для анализа состава продуктов питания, обеспечивая при этом надлежащий контроль их качества и безопасность. Спектроскопические методы дистанционного зондирования, такой как *DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)*, позволяют с высокой точностью и чувствительностью определить концентрацию загрязняющих веществ в атмосфере.

В настоящей работе поставлена цель – изучить возможность использования оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС), технически реализуемой путем возбуждения электронов диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР), для контроля содержания металлов для мониторинга качества водных растворов и сред с попутной перспективой выявления потенциальных источников загрязнений. Поскольку анализу подвергается непосредственно жидкая фаза, этот подход может успешно реализоваться также при исследовании биологических тканей, решения научно-практических вопросов, связанных с определением элементного состава крови, мочи, слюны, для ранней диагностики проблем со здоровьем и мониторинга фактов заражения и (или) отравлений.

Описание установки и методики экспериментов

ОЭС, используемая совместно с ДБР, является мощным физико-химическим инструментом для анализа состава образцов [7]. Однако для получения достоверных результатов необходимо соблюдать определенные условия и учитывать факторы, влияющие на вид и характер эмиссионного спектра [8]. В первую очередь, это касается подготовки образцов. В нашем случае эксперименты проводили с жидкими образцами, собираемыми непосредственно как материалы окружающей среды.

Природные образцы часто оказываются загрязненными (мелкие частицы ила или песка, особенно если образцы отобраны из придонной части водоема). Поэтому перед исследованием жидкости фильтровали через бумажный фильтр, затем отстаивали при



комнатной температуре в течение 24 ч. За критерий допустимой степени очистки образцов принимали отсутствие загрязнений, видимых невооруженным глазом на фильтровальной бумаге при пропускании через нее анализируемого образца.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

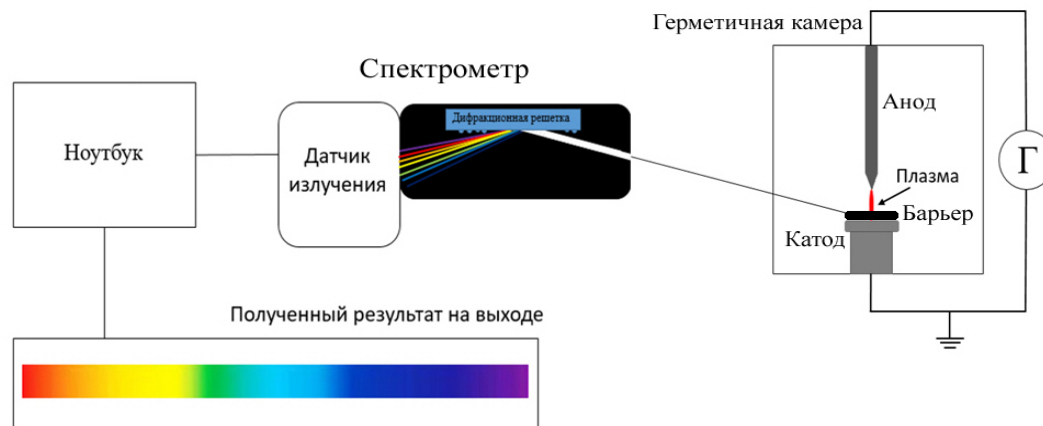


Рис. 1. Экспериментальная установка для проведения исследований

Для эксперимента использовали герметичную прозрачную камеру, излучение из которой выводилось через боковое отверстие. На заземленный столик ячейки помещали диэлектрический барьер и на него укладывали ткань, смоченную жидкостью, состав которой исследовали на наличие металлов. Столик (катод) и второй цилиндрический электрод разрядной системы (анод) были выполнены из нержавеющей стали. При этом опыты проводили с анодом различной конфигурации – от заостренного до имеющего в основании плоский срез различной площади. Выявлено, что наиболее подходящий вариант – анод с плоским круглым основанием диаметром 4.0 мм. При этом разряд горел устойчиво, а ткань (физический носитель объекта исследования – жидкости) не подвергалась плазменной деструкции.

Для реализации ДБР необходимо подобрать подходящий диэлектрический барьер. При этом анализировали различные материалы – стекло, слюду и силиконовую подложку. Лучшим образом показала себя слюдяная пластина “Partsko”. Для нее найден оптимальный компромисс между величиной электрической прочности и толщиной, так как с увеличением толщины барьера снижается интенсивность свечения разряда. По нашим оценкам, среднее время работы одной слюдяной пластины составляет 75 ч (достаточно для экспресс-анализа). В заводском исполнении такие листы выдерживали напряжение до 20 кВ на электродах разрядной системы при варьировании частоты в широких пределах. С высокими частотами не работали, что было связано с отсутствием на данном этапе эксперимента подходящего высоковольтного генератора. Генератор Г для опытов (см. рис. 6) изготовили самостоятельно по классической двухтактной схеме ZVS-драйвера с фиксированной частотой; таковая может варьироваться в диапазоне 1-50 кГц (за счет незначительных изменений конструкции). В данной работе на частоте 15 кГц получали стабильный разряд без признаков искровых пробоев при использовании цилиндрического анода. Напряжение на электродах составляло 3-5 кВ, в зависимости от получения воспроизводимого спектра с достаточной интенсивностью излучения характеристических линий металлов. Обязательным является требование



предотвращения плазменной (температурной) деструкции тканевой основы, выполняющей, ввиду хорошего впитывания жидкостей, функцию носителя объектов исследования. Отсутствие травления ткани контролировали визуальным методом. Решение по использованию ткани в качестве носителя анализируемой жидкости пришло интуитивным путем. При включении разряда жидкость эффективно испарялась с ткани, образуя в межэлектродном пространстве паровое облако анализируемой жидкости. Высокие поля, реализуемые в межэлектродном пространстве, способствовали переносу ионов металлов в газовую фазу.

Характерно, что предлагаемый инновационный физико-химический способ контроля металлических соединений в пробах достаточно прост в реализации, но имеет недостаток, связанный с необходимостью недопущения травления ткани в процессе анализа жидкости. С учетом малой продолжительности эксперимента (не более 20-30 с), этот недостаток в данном случае не являлся критичным.

Для опытов использовали портативный малый дифракционный 55-миллиметровый спектрометр *CLMG-7206* фирмы *Gain Express* (Китайская Народная Республика). Спектрометр не требует отдельного источника питания, имеет малые размеры, может использоваться в полевых условиях; спектральный рабочий диапазон – 350-950 нм, спектральное разрешение – 1.2 нм. В качестве детектора использовали веб-камеру *Logitech HD Webcam C270* (1.3 Мпикс), обеспечивающую автоматическую коррекцию освещенности и естественную цветопередачу. Разрешающая способность указанной камеры позволила авторам настоящей работы успешно зафиксировать резонансные линии металлов в спектрах излучения.

Основная часть

В рамках данного исследования поставлены две задачи, имеющие как сугубо научный, так и прикладной характер. Первая из них включает подбор объектов для разработки экспресс-методики контроля металлов в водных средах и водоемах. Вторая задача касается получения для подобранных объектов систематических спектральных данных, которые можно было бы заложить в качестве основы для количественного анализа. Также представляется целесообразным определиться с основным перечнем элементов, которые будем считать потенциально опасными в соответствующей ситуации.

Если выбор микроэлементов, необходимых для функционирования живых существ, является простым и понятным (это, в первую очередь, *Fe*, *K*, *Na* и *Mn*) [9], то для металлов, оказывающих вредное воздействие, необходимо проанализировать пути их проникновения в организм человека или в стебли и кору растений и соответствующие источники их повышенной концентрации.

Так, источниками накопления свинца (*Pb*) являются промышленные выбросы (в первую очередь, от металлургических предприятий, связанных с переработкой свинцовых руд), транспорт (автомобильные выбросы, особенно в районах с интенсивным движением), а также сельскохозяйственные химикаты (пестициды и удобрения могут



содержать свинец в качестве примеси). Свинец накапливается в почве и может поглощаться корнями растений, особенно в кислых средах.

Кадмий (*Cd*) часто присутствует в фосфоритах, используемых для производства удобрений, и при их внесении может накапливаться в почве. Предприятия по производству (переработке) аккумуляторов, гальванические цеха и металлургические заводы могут выбрасывать кадмий в окружающую среду. Кадмий легко поглощается корнями растений из почвы, может накапливаться в съедобных частях растений, таких как листья и плоды.

Предприятия по переработке руд и сжигания угля являются основными источниками выбросов ртути (*Hg*). Достаточно часто соединения ртути используют также в качестве фунгицидов, что приводит к загрязнению почвы. Ртуть, как и любой тяжелый металл, накапливается в листьях растений и может по пищевой цепи проникать в живые организмы. Поглощение ртути корнями из почвы менее значительно, но вполне допускается в сильно загрязненных промышленных районах.

Предприятия по производству нержавеющей стали, никелевых сплавов, кожевенные заводы и текстильная промышленность выбрасывают в окружающую среду никель (*Ni*) и хром (*Cr*). Сжигание угля и нефти приводит к выбросу никеля в атмосферу. Никель поглощается корнями растений из почвы и может накапливаться в листьях и семенах. Концентрация никеля в растениях увеличивается в кислых почвах.

К основным источникам накопления в почве меди (*Cu*) следует отнести сельскохозяйственные химикаты. Соединения меди используются в качестве фунгицидов и пестицидов. Частое применение таких препаратов может привести к накоплению меди в почве, что приводит к нарушению развития корневой системы и снижению урожайности.

Предприятия металлургии, гальванические производства и лакокрасочная промышленность загрязняют окружающую среду цинком (*Zn*). Автомобильные выхлопы, особенно вблизи дорог с интенсивным движением, могут служить источником цинка, оседающего на почве и растениях в виде солей. Степень загрязнения цинком сильно зависит от содержания глинистых минералов и уровня pH почвы (с ростом pH степень загрязнения снижается). Стоит отметить, что как избыток, так и недостаток цинка могут негативно сказываться на росте и развитии растений, влиять на процессы фотосинтеза и синтеза хлорофилла.

Источники загрязнения стронцием (*Sr*) также довольно обширны. В первую очередь – это аварийные выбросы на предприятиях атомной промышленности. Во-вторых, предприятия цветной металлургии по переработке руд, содержащих стронций, а также некоторые предприятия химической промышленности и производства керамических изделий и стекла. Действительно, стронций может использоваться в качестве добавки для улучшения свойств фарфора и огнеупорных материалов, а также этот вид загрязнения следует учитывать при производстве фосфатных удобрений, поскольку некоторые виды фосфоритов обогащены стронцием [10].

Таким образом, осуществление периодического мониторинга тяжелых металлов в окружающей среде оказывается весьма актуальной задачей. Подобные исследования ведутся [11], но они, как правило, носят частный характер. Пробы предварительно



собираются, подготавливаются и только потом подвергаются исследованиям; причем для этих целей часто требуются дорогостоящие реактивы с высокой степенью очистки. Использование нетрадиционных физико-химических методов исследования – ОЭС с применением мобильных установок возбуждения разряда при атмосферном давлении (например, ДБР) позволит получать данные о наличии металлов в пробах непосредственно на местности.

Для определения концентрации металлов в водоемах использовали методику внутреннего стандарта [12], для реализации которой необходимы соответствующие калибровочные зависимости. С целью их получения нами исследованы эмиссионные спектры излучения разбавленных растворов солей металлов, наличие которых потенциально возможно в собираемых пробах.

Для построения калибровочных кривых использовали спектральные данные для растворов хлоридов металлов с концентрациями соответственно: 0.005; 0.010; 0.050; 0.100; 0.500 и 1.000 мг/л для каждого металла. Эмиссионные спектры, полученные нами для металлов, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристические длины волн излучения исследованных элементов

№ п/п	Анализируемый металл	Выбранные длины волн излучения, λ , нм
1	Na	589
2	K	583
3	Fe	516; 432
4	Mn	403
5	Cu	589; 406
6	Zn	577
7	Pb	405
8	Cd	643
9	Ni	471
10	Sr	581; 472
11	Hg	546; 436

Здесь представлен также перечень выбранных длин волн излучения, однозначно отвечающих возбуждению того или иного химического элемента, проявляющегося в спектре.

Далее приведены результаты анализа проб, собранных из естественных водоемов вблизи Уводьского водохранилища в Ивановской обл. (Россия) около населенных пунктов Егорий, Худынино и Микшино. Анализ спектров излучения от образцов, собранных около данных населенных пунктов, показал, что основными элементами, фиксируемыми спектрально, являются свинец, железо, цинк и медь. Элементы стронций и кадмий не зафиксировали даже в следовых количествах, поэтому в качестве внутреннего стандарта использовали хлориды указанных металлов.

Ниже на рис. 2-4 представлены эмиссионные спектры для опытных образцов, собранных вблизи названных населенных пунктов.

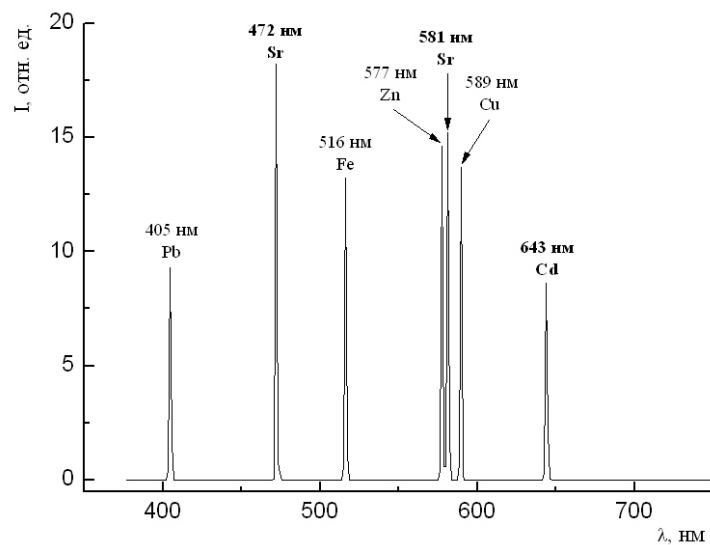


Рис. 2. Спектр излучения пробы, собранной авторами вблизи населенного пункта Егорий (Ивановская обл.)

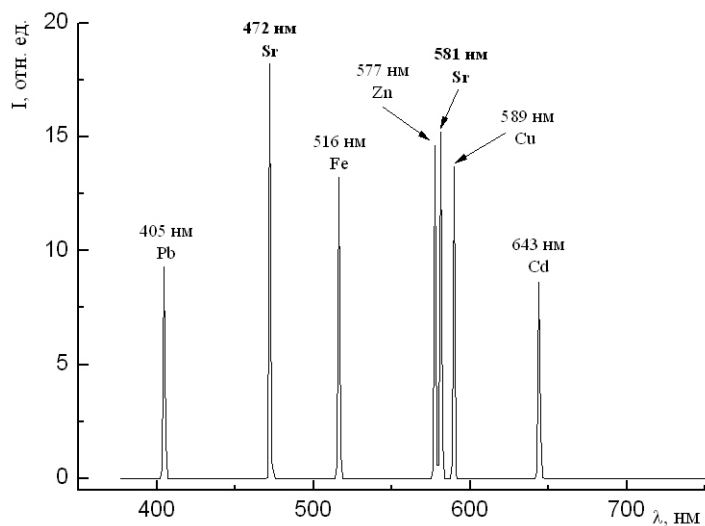


Рис. 3. Спектр излучения пробы, собранной авторами вблизи населенного пункта Худынино (Ивановская обл.)

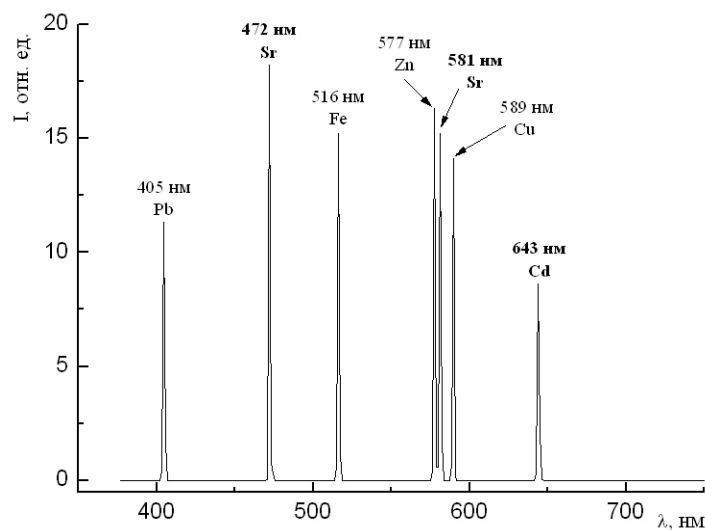


Рис. 4. Спектр излучения пробы, собранной вблизи населенного пункта Микшино (Ивановская обл.)



На рис. 2-4 линии стронция (*Sr*) и кадмия (*Cd*) отвечают излучению внутреннего стандарта – специально введенной в пробу добавки в виде хлоридов металлов с концентрацией 1 мг/л.

Калибровочные зависимости (см. рис. 5, 6) получены для значений концентраций целевых (определяемых) металлов в диапазоне 0.005...1.000 мг/л и, соответственно, для концентраций внутреннего стандарта (*Sr* и *Cd*), равных 1.000 мг/л. Соответствие концентрации внутреннего стандарта для экспериментальных проб и калибровочных зависимостей является основным условием получения достоверных количественных результатов.

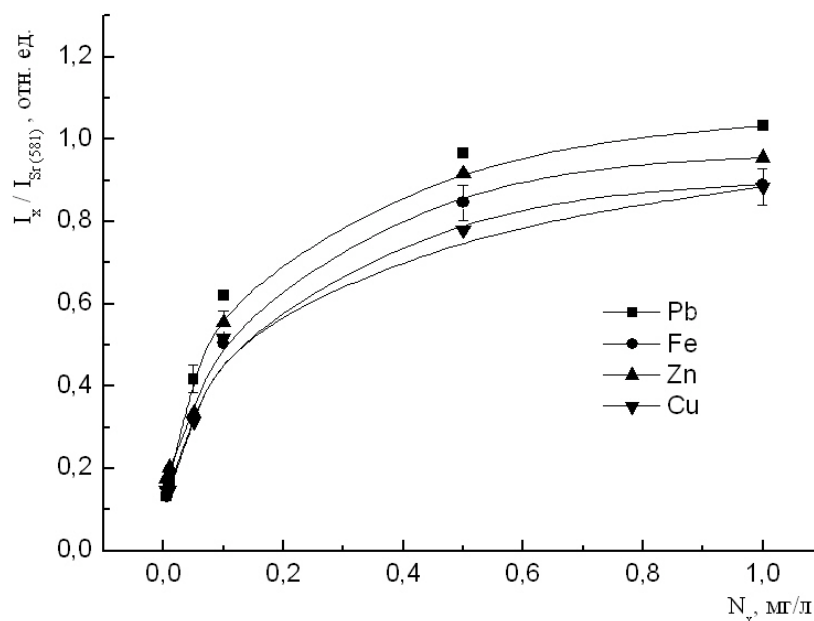


Рис. 5. Калибровочная зависимость; внутренний стандарт – стронций (*Sr*)

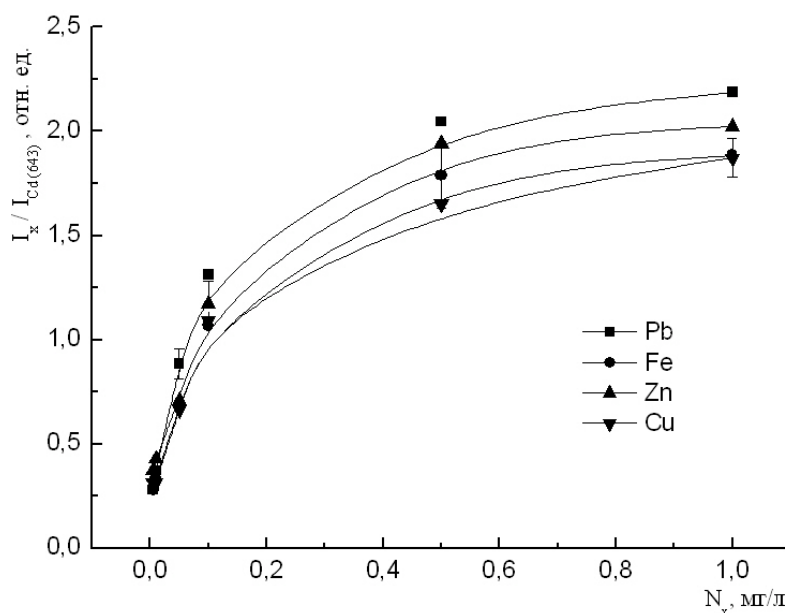


Рис. 6. Калибровочная зависимость; внутренний стандарт – кадмий (*Cd*)



На калибровочных зависимостях N_x – концентрация хлоридов соответствующих солей, поэтому в дальнейшем производили пересчет на концентрацию металла по формуле химического соединения, получая N_m . Использование солей в качестве внутреннего стандарта необходимо для проверки влияния фактора различных вероятностей возбуждения состояний на интенсивности излучения. Действительно, если обработка данных, полученных с использованием двух различных стандартов, даст соизмеримые результаты концентраций металлов в одинаковых пробах, можно полагать, что данный факт будет автоматически учтен при реализации методики внутреннего стандарта; однако этот момент требует отдельного обсуждения.

Действительно, интенсивность излучения в эмиссионной спектроскопии зависит не только от концентрации, но и от коэффициента скорости возбуждения излучающего состояния, который для металлов может различаться. Это важный аспект в контексте предложенной методики; следующие рассуждения поясняют, почему коэффициент скорости возбуждения (KCB) не был учтен явно. Реализация методики внутреннего стандарта (методика актинометрии) предусматривает построение зависимости отношения интенсивностей целевого компонента ($I_{цел}$) от концентрации целевого металла ($C_{цел}$). KCB для каждого металла (Pb, Fe, Zn, Cu), для стронция (Sr) в одном из вариантов и для (Cd) во втором, оказывается неявно учтен в калибровочной зависимости. Действительно, KCB (вероятность возбуждения с последующим излучением) определяет, насколько эффективно атом данного металла переходит в возбужденное состояние под действием энергии плазмы (в данном случае – $ДБР$) и затем излучает фотон (при этом полагаем, что возбужденные состояния гибнут с излучением фотона). Этот коэффициент тесно связан:

- с вероятностью того, что при столкновении с электроном атом перейдет на конкретный верхний энергетический уровень;
- с энергетическим распределением электронов в плазме (факторы температуры эксперимента и концентрации электронов), то есть числом электронов, обеспечивающих возбуждение атомов.

ОЭС измеряет **излучение**, которое является результатом всех процессов, включая испарение, атомизацию, ионизацию, возбуждение и последующее излучение. Таким образом, интенсивность линии – это комплексный показатель.

Теперь обозначим роль внутреннего стандарта. В рамках одного эксперимента (как калибровочного, так и для неизвестной пробы) все анализируемые элементы находятся в одинаковых условиях при $ДБР$. Это означает, что они подвергаются одному и тому же энергетическому воздействию плазмы, то есть флуктуации параметров $ДБР$ (температура, концентрация электронов, геометрии плазмы) для рассматриваемых элементов будут сопоставимы. С другой стороны, когда берем отношение $I_{цел}/I_{Sr}$, по сути, делим интенсивность целевого металла, которая включает его KCB и эффекты плазмы, на интенсивность стронция, которая включает его KCB и те же эффекты плазмы. Если параметры плазмы непостоянны (например, температура), это может приводить к изменению интенсивности как целевого металла, так и стронция. В результате соотношение их остается относительно постоянным, несмотря на изменение абсолютных интенсивностей. Таким образом, калибровочная кривая $I_{цел}/I_{Sr} = f(C_{цел})$ будет



эмпирически отражать суммарный эффект от концентрации, *KCB* целевого металла, *KCB* стронция (стандарт), а также от влияния *ДБР*. Она показывает, как отношение измеряемых сигналов зависит от аналитической величины (концентрации); при этом все другие факторы, влияющие на интенсивность, усредняются и компенсируются за счет использования внутреннего стандарта.

С учетом вышеизложенного, определены концентрации металлов в различных пробах из водоемов Ивановской обл. (Российская Федерация) (см. табл. 2). В качестве исходных экспериментальных данных использовали данные, приведенные на рис. 1-5.

Таблица 2. Результаты определения концентрации металлов в водных пробах, собранных в водоемах Ивановской обл. (Россия) в пересчете на концентрацию чистого металла (N_m)

Населенный пункт Егорий				
Металл в пробе	N_m , мг/л (стандарт Sr)	N_m , мг/л (стандарт Cd)	Усреднение N_m по двум стандартам, мг/л	ПДК, мг/л
Свинец	0,08±0,01	0,05±0,01	0,07±0,01	0,03
Железо	0,23±0,01	0,12±0,01	0,18±0,01	0,30
Медь	0,56±0,04	0,28±0,02	0,42±0,03	1,00
Цинк	0,46±0,03	0,15±0,01	0,31±0,02	1,00
Населенный пункт Худынино				
Свинец	0,07±0,01	0,05±0,01	0,06±0,01	0,03
Железо	0,33±0,02	0,12±0,01	0,23±0,02	0,30
Медь	0,64±0,05	0,20±0,02	0,42±0,03	1,00
Цинк	0,62±0,04	0,19±0,01	0,41±0,03	1,00
Населенный пункт Микшино				
Свинец	0,18±0,01	0,08±0,01	0,13±0,01	0,03
Железо	0,62±0,04	0,17±0,01	0,40±0,01	0,40
Медь	0,60±0,05	0,23±0,02	0,42±0,03	1,00
Цинк	0,63±0,05	0,23±0,01	0,43±0,03	1,00

Примечание: для получения калибровочных зависимостей во всех случаях использовали хлориды металлов – $PbCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$.

Качественный набор металлов, зафиксированный в пробах, взятых в различных населенных пунктах, оказался идентичным, что объясняется объединением водоемов единой системой (Уводьское водохранилище). Однако количественный состав металлов в анализируемых пробах оказался различным. В частности, результаты, полученные в пункте Микшино (Ивановская обл.), указывают на значительное превышение показателем концентрации свинца уровня предельно-допустимых значений для данного тяжелого металла (ПДК). Характерно, что значения ПДК применяли как для питьевой воды, так и для водоемов хозяйственного и бытового назначения [11].

Выводы

Использование ОЭС в практическом сочетании с *ДБР*, реализуемым при атмосферном давлении, позволит с достаточной степенью точности зафиксировать ряд загрязнений, каковыми явились тяжелые металлы в природных водных пробах Ивановской области. Чувствительность предлагаемого физико-химического метода исследования находится на уровне предельно допустимой концентрации загрязнителя.



Реализация подобного подхода оказывается весьма перспективной с практической точки зрения, так как служит основой для конструирования мобильных портативных установок, необходимых для осуществления мониторинга состояния окружающей среды.

Список источников

1. Гудилин Д.Ю. Оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда: возможности метода и оборудование. *Лаборатория и производство*. 2021, 1 (16), 54-61. DOI: 10.32757/2619-0923.2021.1.16.54.61.
2. Голубятников Г.Ю., Кошелев М.А., Цветков А.И., Фокин А.П., Ананичев А.А., Глявин М.Ю., Третьяков М.Ю. Применение гиротронов для молекулярной газовой спектроскопии. *Известия вузов. Радиофизика*. 2022, 65(3), 169-183. DOI: 10.52452/00213462_2022_65_03_169.
3. Rothbart N., Stanley V., Koczulla R., Jarosch I., Holz O., Schmalz K., Hübers H.-W. Millimeter-wave gas spectroscopy for breath analysis of COPD patients in comparison to GC-MS. *J. Breath Res.* 2022, 16, 46001-46015. DOI: 10.1088/1752-7163/ac77aa.
4. Krähling T., Müller S., Meyer C., Stark A.-K, Franzke J. Liquid electrode dielectric barrier discharge for the analysis of solved metal. *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, 26(10), 1974-1978. DOI: 10.1039/c1ja10138b.
5. Tombrink S., Müller S., Heming R., Michels A., Lampen P., Franzke J. Liquid analysis dielectric capillary barrier discharge. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 397(7), 2917-2922. DOI: 10.1007/s00216-010-3844-z.
6. Лучинин В., Колядин А., Ягудаев Ю., Ильин С. Алмаз электронного качества. инновации. инвестиции. креативные проекты. *Электроника: Наука, технология, бизнес*. 2023, 225(4), 70-89. DOI: 10.22184/1992-41782023.225.4.70.89.
7. Ситанов Д.В., Блинов Д.И. Контроль содержания металлов в составе биологических структур // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024, 5(1), 65-74. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view>.
8. Bae G.T, Kim J.Y., Kim D. Y., Jung E. Y., Jang H. J, Park Ch.-S, Jang H., Lee D.H., Lee H.-K., Tae H.-S. Potential Application of Pin-to-Liquid Dielectric Barrier Discharge Structure in Decomposing Aqueous Phosphorus Compounds for Monitoring Water Quality. *Materials*. 2021, 14 (24), 7559-7571. DOI: 10.3390/ma14247559.
9. Давлетшина Г.И., Фридланд С.В. Влияние минерального состава питьевой воды на здоровье населения города Магнитогорска. *Безопасность жизнедеятельности*. 2010, 119(11), 15-19.
10. Казакова Н.А., Садретдинова Л.Р., Мухаметшин А.А. Исследование почв территорий промышленных предприятий на предмет наличия тяжелых металлов. *Евразийский союз ученых*. 2019, 12-2(69), 9-13.
11. Извекова Т.В., Гусев Г.И., Гордина Н.Е., Ситанов Р.Д., Гуцин А.А. Оценка влияния шламонакопителя железосодержащих отходов на компоненты окружающей среды. *Известия ВУЗов. Серия Химия и хим. технология*. 2024, 67(11), 145-153. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7140.
12. Хрущев А.Ю., Акмаев Э.Р., Бондаренко В.О., Метлин А.Е. Использование гексацианоферрата (III) калия в качестве внутреннего стандарта при количественном определении кетопрофена методом КР-спектроскопии. *Аграрная наука*. 2020, 1, 13-16. DOI: 10.32634/0869-8155-2020-334-1-13-16.

Поступила в редакцию 02.03.2026

Одобрена после рецензирования 10.04.2026

Принята к опубликованию 23.04.2026



Научная статья

УДК 546.881.3:54.03

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-55-66

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПРОДУКТЫ ДРОБЕМЕТНОЙ ОЧИСТКИ СЛИТКОВ ЛИГАТУР V-AL С ЦЕЛЬЮ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Al

М.Н. Бакланов^{1*}, Д.А. Еселевич¹, В.Г. Шевченко¹, С.В. Кобяков²,
Н.А. Попов¹

Максим Николаевич Бакланов, без уч. ст.; Данил Александрович Еселевич, к.х.н.; Владимир Григорьевич Шевченко, д.х.н.; Станислав Вадимович Кобяков, без уч. ст.; Николай Александрович Попов, к.х.н.

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, 620077, Россия, г. Екатеринбург, Первомайская, 91;

² Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, 620062, Россия, г. Екатеринбург, Мира, 19.

baklanov_mn@vsmpo-avisma.ru, diablohulk@gmail.com, shevchenko@ihim.uran.ru, pipupgradepip@mail.ru, n168@mail.ru

Ключевые слова:

алюминий, аморфизация, пыль дробеметная, дисперсно-упрочненный композит, реакционная способность

Аннотация. В работе демонстрируется эффективная возможность использования отходов (пыли дробеметной) производства лигатур системы V-Al для создания дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе алюминия. Проведен анализ химического, фазового и гранулометрического состава пыли от лигатур марок ВнАл-65 и ВнАл-1. С целью повышения реакционной способности пыль дробеметную (ПД) подвергали механоактивации в планетарной мельнице с установлением оптимального времени обработки, что позволило значительно уменьшить средний размер частиц до ~ 8 мкм с увеличением удельной их поверхности в несколько раз и вызвать аморфизацию Al_2O_3 . Методами РФА анализа и электронной микроскопии показано, что в процессе спекания смесей ($Al+ПД_{ВнАл-65}$, $Al+ПД_{ВнАл-1}$) образуется композиционный материал, в котором равномерно распределены в алюминиевой матрице, представляющей из себя твердый раствор V в Al, упрочняющие интерметаллиды (Al_3V , $Al_{23}V_4$ и Fe_4Al_{13}).

Для цитирования:

Бакланов М.Н., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г., Кобяков С.В., Попов Н.А. Механохимическое воздействие на продукты дробеметной очистки слитков лигатур V-Al с целью их использования для синтеза композитов на основе Al // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 55-66. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>

Введение

На АО «Уралредмет» образуется и накапливается дисперсная пыль после фильтрации в вентиляционной системе дробеметных установок при производстве лигатур для титановых сплавов, которые используются при изготовлении деталей



авиакосмической промышленности, оборонной техники, судостроения и химического машиностроения [1]. Продукты дробеметной очистки лигатур в дальнейшем не находят применения и не утилизируются. Из-за отсутствия комплексных технологий их переработки для дальнейшего вовлечения в производство и возможностей предприятий осваивать более глубокие переделы, промпродукт не находит широкого применения на отечественных металлургических предприятиях [2].

С одной стороны, переработка дисперсных промпродуктов, их переплав – сложные технологические этапы при вовлечении отходов в процесс производства качественных лигатур, сплавов и специальных добавок. Задача усложняется переменным составом и металлургическими свойствами пыли, а также взрыво- и пожароопасностью. Перечисленное касается и процесса переработки дисперсного материала из фильтровальной установки после зачистки слитков лигатур различного состава в дробеметах на АО «Уралредмет».

С другой стороны, продукты обработки слитков лигатур (V, Mo, Ti с Al) могут найти применение в изготовлении новых композиционных сплавов и материалов из-за достаточно высокого содержания в них интерметаллидов. Например, в работе [3] получен композиционный сплав системы Al-V, где алюминий выступает в роли матрицы, а интерметаллид Al_3V – армирующий компонент.

Исходное состояние порошковой смеси важно для управления процессами реакционного спекания компонентов системы Al-V. Механоактивация за счет обработки порошков в высокоэнергетических атриторах является методом интенсификации технологических процессов получения материалов [4, 5]. В ходе нее происходит уменьшение размера частиц и увеличение их удельной поверхности, смешивание и накопление структурных дефектов в кристаллической решетке, образование химических соединений, как было показано ранее, например, при синтезе композиционного материала на основе алюминиево-ванадиевого сплава [6]. В работе [7] отмечается, что эффективность механоактивации зависит от типа мельницы, энергонапряженности процесса и времени обработки. Например, чрезмерное измельчение может привести к сварке частиц и образованию трудноразделимых агломератов (эффект механоспаивания) [5]. Поэтому поиск оптимума режимов размолла будет способствовать эффективности последующего синтеза функционального материала.

Современные тенденции в мировой металлургии демонстрируют смещение фокуса в сторону устойчивого развития и циркулярной экономики, где переработка техногенных отходов становится одной из важнейших для сохранения ресурсной базы и снижения экологической нагрузки [8]. В России, на примере ГМК «Норильский никель», уже реализуются успешные проекты по рециклингу отвалных продуктов металлургического производства, подтверждая эффективность вовлечения вторичного сырья в хозяйственный оборот [9].

Исследования, выполненные нами ранее в [10], подтвердили принципиальную возможность использования пыли дробеметной от лигатуры V-Al в качестве исходного сырья для получения алюмоматричного композита. Однако для оптимизации состава и структуры конечных материалов требуется детальное изучение влияния фракционного состава пыли дробеметной (ПД), режимов механоактивации и термической обработки.



Цель настоящей работы – оптимизация способа использования дисперсных отходов (пыли дробеметной), образующихся при производстве лигатур системы V-Al, для получения композитных материалов на основе алюминия с высокими функциональными свойствами. Задачи исследования: анализ химического, фазового и гранулометрического состава пыли дробеметной от лигатур ВнАл-1 и ВнАл-65; изучение влияния механоактивации (измельчение в планетарной мельнице) на морфологию, дисперсность и фазовый состав частиц пыли; оптимизация метода синтеза новых композиционных материалов с использованием пыли дробеметной и установление закономерностей упрочнения алюминиевой матрицы при спекании.

Методы исследования и подготовки образцов

Для исследования использовалась пыль дробеметная от лигатур марок ВнАл-65 с высоким содержания ванадия (65 масс. %) и ВнАл-1 (V - 70 масс. %).

Исследование фазового состава образцов (исходного ПД и синтезированных композитов) выполнено с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в $\text{CuK}\alpha 1$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 2009). Количественный фазовый анализ произведен методом Ритвельда с использованием программы MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [11]. Для изучения морфологии поверхности частиц порошковых смесей и спеченных материалов использовался аналитический сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX).

Определение гранулометрического состава осуществлялось на лазерном анализаторе «Horiba LA 950» (Horiba, Japan) методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света. Химический анализ выполнен методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельная площадь поверхности частиц пыли оценивалась методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA).

Для уменьшения размера дисперсных частиц ПД и увеличения их реакционной способности осуществлялось измельчение в планетарно-центробежной мельнице ГЕФЕСТ-2. В качестве материала футеровки барабанов, а также мелющих шаров диаметром 5 мм, использовался оксид циркония. Последующее таблетирование осуществлялось на ручном гидравлическом прессе ПГД-400 с усилием 7 тн (давление 180 бар) в пресс-форме диаметром 10 мм. После чего образцы спекались в лабораторной печи под вакуумом $3 \cdot 10^{-4}$ Па при избыточном давлении $\text{Ar } 151$ кПа при температуре 750°C с выдержкой 30 мин Твердость отожженных образцов изучалась по Виккерсу на микротвердометре ПМТ-3М с приложенной нагрузкой 0.1 кг.

Материалы и их характеристики

Производство лигатур системы V-Al основано на экзотермической реакции алюмотермического восстановления оксидов металлов восстановителем по следующим реакциям [12, 13]:

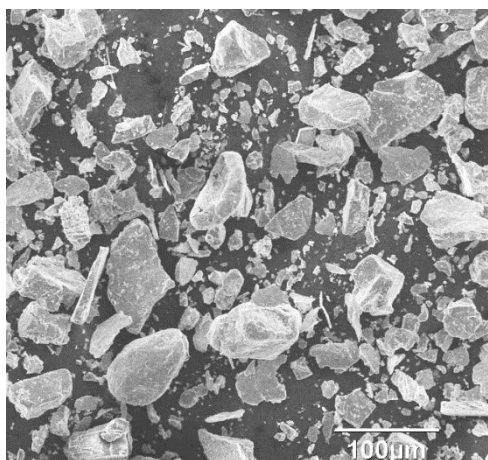


В результате, из шихтового материала в футерованном тигле получается плотный слиток, в верхнем слое которого располагается шлак (Al_2O_3).

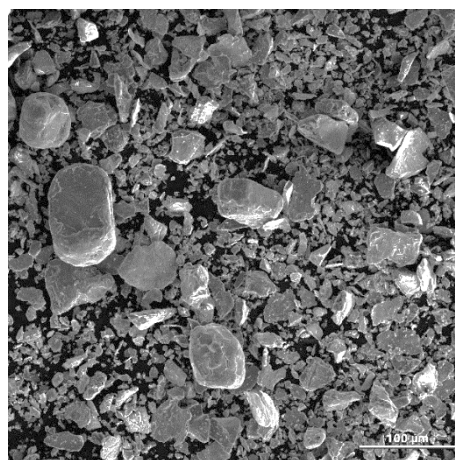
По данным [14] лигатура представляет собой интерметаллид V_3Al с гексагональной структурой, который присутствует на равновесной диаграмме состояния системы V-Al [13]. Для удаления с поверхности слитка шлаковых включений и оксидных пленок используется автоматизированная зачистка в дробеметной установке. В качестве абразивного материала выступает дробь стальная колотая крупностью 0.5-0.7 мм. На стадии дробеструйной зачистки в пылеулавливающем фильтре накапливается большое количество дисперсного материала - ПД.

Как отмечалось во введении, ПД не участвует в дальнейшем (вторичном) производственном цикле, не перерабатывается. Ввиду дороговизны рециклинга хранится на складах предприятия и считается отходом. По заводским анализам элементного состава в пыли дробеметной выявлено содержание компонентов на основе ванадия, алюминия и железа. Количество образующихся отходов достигает 500-1000 кг ежемесячно.

На рис. 1 продемонстрирована морфология пыли дробеметной от лигатур ВнАл-65 (а) и ВнАл-1 (б).



а

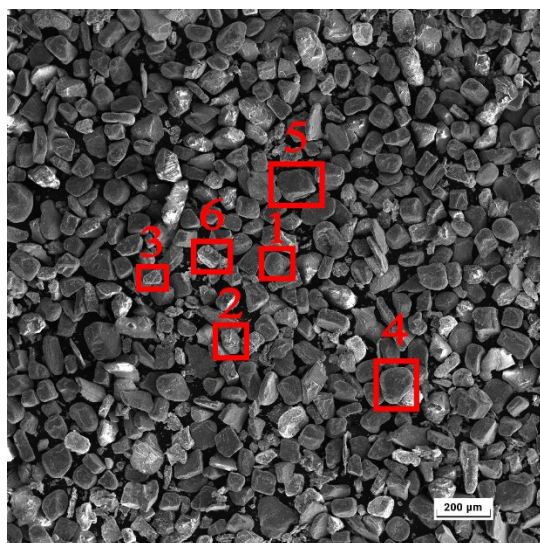


б

Рис. 1. Микрофотографии ПД лигатур: а) – ВнАл-65; б) – ВнАл-1.

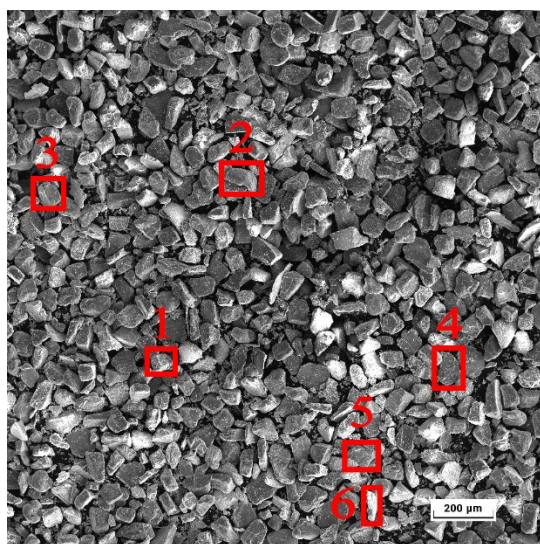
Видно, что наряду с большим количеством мелких фракций пыли, имеются частицы с размерами более нескольких десятков микрометров. В обоих случаях они имеют неправильную, осколочную форму с развитой шероховатой поверхностью. Для крупных частиц характерно пластинчатое строение.

Для более подробного морфологического анализа распределения компонентов ПД в зависимости от их химического состава и размера был произведен отсев промпродукта через сита (размер ячейки: 0.063 мм, 0.04 мм) с разделением частиц на фракции: больше 63 мкм, от 40 до 63 мкм и меньше 40 мкм. На рис. 2 и 3 представлены результаты рассева пыли дробеметной от обеих лигатур с EDX анализом.

*a*

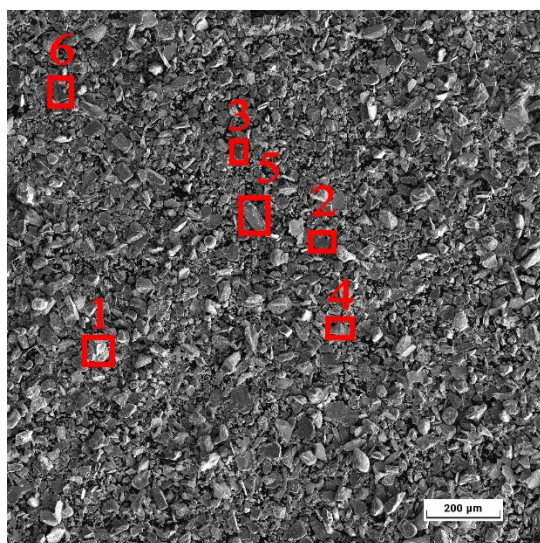
Области EDX анализа (масс. %):

- 1) – 4.2 Al, 4.7 O, 1.9 V, 89.3 Fe;
- 2) – 49.8 Al, 47.5 O, 0.8 V, 2 Fe;
- 3) – 21.7 Al, 13.8 O, 61.9 V, 2.6 Fe;
- 4) – 16.7 Al, 10.3 O, 60.3 V, 12.7 Fe;
- 5) – 13.7 Al, 9.8 O, 72.9 V, 3.6 Fe;
- 6) – 18.2 Al, 18.7 O, 59.6 V, 3.5 Fe.

*б*

Области EDX анализа (масс. %):

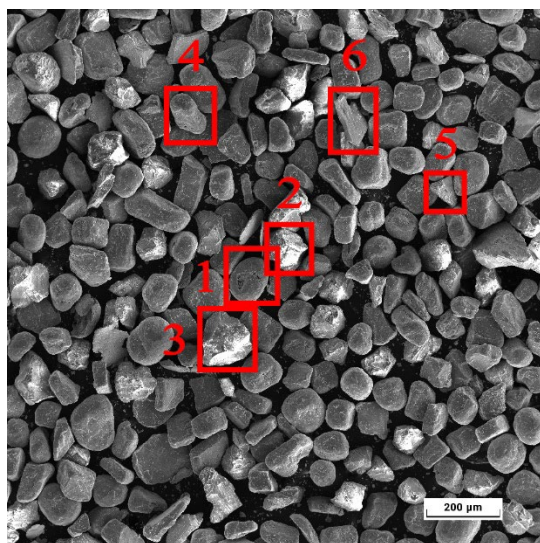
- 1) – 45.9 Al, 37.6 O, 3.1 V, 13.4 Fe;
- 2) – 5.2 Al, 4.9 O, 4.5 V, 85.4 Fe;
- 3) – 23 Al, 7.7 O, 65.8 V, 3.5 Fe;
- 4) – 26.1 Al, 7.3 O, 65.2 V, 1.4 Fe;
- 5) – 23.3 Al, 6.6 O, 65 V, 5.2 Fe;
- 6) – 6.3 Al, 5.5 O, 3.7 V, 84.5 Fe.

*в*

Области EDX анализа (масс. %):

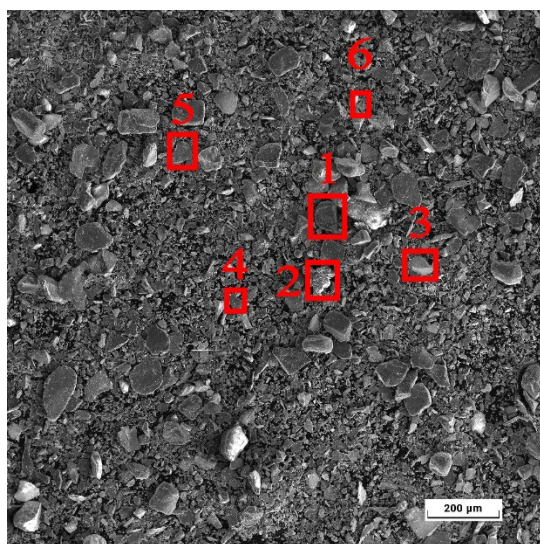
- 1) – 38.3 Al, 46.2 O, 11.8 V, 3.7 Fe;
- 2) – 1.1 Al, 0.7 O, 1.4 V, 96.8 Fe;
- 3) – 28.7 Al, 4.9 O, 64.1 V, 2.3 Fe;
- 4) – 2.6 Al, 1.8 O, 3.8 V, 91.8 Fe;
- 5) – 17.8 Al, 9.5 O, 68.4 V, 4.2 Fe;
- 6) – 18.4 Al, 9.2 O, 70.9 V, 1.5 Fe.

Рис. 2. Морфология и EDX анализ рассева частиц пыли дробеметной от лигатуры ВнАл-65 в зависимости от фракции: а) > 63 мкм; б) 40 - 63 мкм; в) < 40 мкм.

*a*

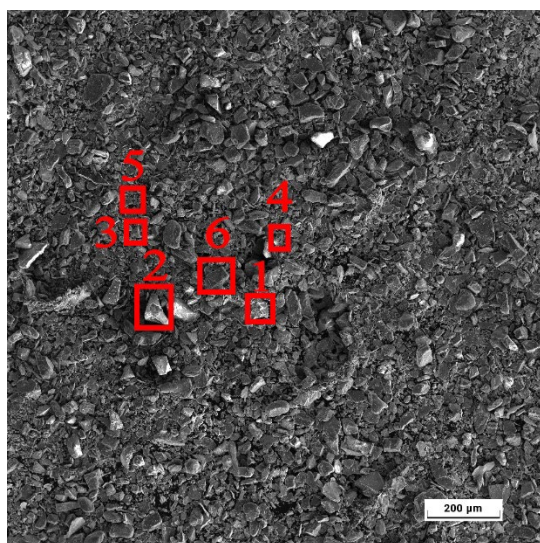
Области EDX анализа (масс. %):

- 1) – 2.7 Al, 2.7 O, 4.1 V, 90.5 Fe;
- 2) – 49.4 Al, 47 O, 1.5 V, 2.1 Fe;
- 3) – 54.9 Al, 33.2 O, 1.6 V, 10.3 Fe;
- 4) – 15.5 Al, 16.3 O, 47.3 V, 20.9 Fe;
- 5) – 46.1 Al, 47.6 O, 2 V, 4.4 Fe;
- 6) – 20.7 Al, 25.3 O, 32.4 V, 21.6 Fe.

*б*

Области EDX анализа (масс. %):

- 1) – 26.2 Al, 5.8 O, 65.2 V, 2.8 Fe;
- 2) – 47.4 Al, 41.5 O, 3.4 V, 7.6 Fe;
- 3) – 44.8 Al, 44 O, 3.7 V, 7.5 Fe;
- 4) – 3.7 Al, 5 O, 3.1 V, 88.1 Fe;
- 5) – 3.1 Al, 4.4 O, 3.7 V, 88.9 Fe;
- 6) – 49.5 Al, 42.5 O, 1.9 V, 6.1 Fe.

*в*

Области EDX анализа (масс. %):

- 1) – 58.2 Al, 36.7 O, 2.2 V, 2.9 Fe;
- 2) – 56.1 Al, 42.5 O, 0.5 V, 0.9 Fe;
- 3) – 27.4 Al, 8.9 O, 59.1 V, 4.6 Fe;
- 4) – 46.7 Al, 44.8 O, 3.4 V, 5.2 Fe;
- 5) – 5.7 Al, 6 O, 4.2 V, 84.1 Fe;
- 6) – 6.7 Al, 9.2 O, 67.8 V, 16.3 Fe.

Рис. 3. Морфология и EDX анализ рассева частиц пыли дробеметной от лигатуры ВнАл-1 в зависимости от фракции: а) > 63 мкм; б) 40 - 63 мкм; в) < 40 мкм.



Рентгенофазовый анализ ПД лигатуры марки ВнАл-65 (рис. 4а) показал, что она представляет собой механическую смесь состава: 50 масс. % Al_2O_3 , 38 масс. % V_3Al , 8 масс. % Fe и 4 масс. % Fe_2O_3 . В случае ВнАл-1 он представлен в следующем виде: 47 масс. % Al_2O_3 , 42 масс. % V_3Al , 8 масс. % Fe и 3 масс. % Fe_2O_3 (рис. 4б).

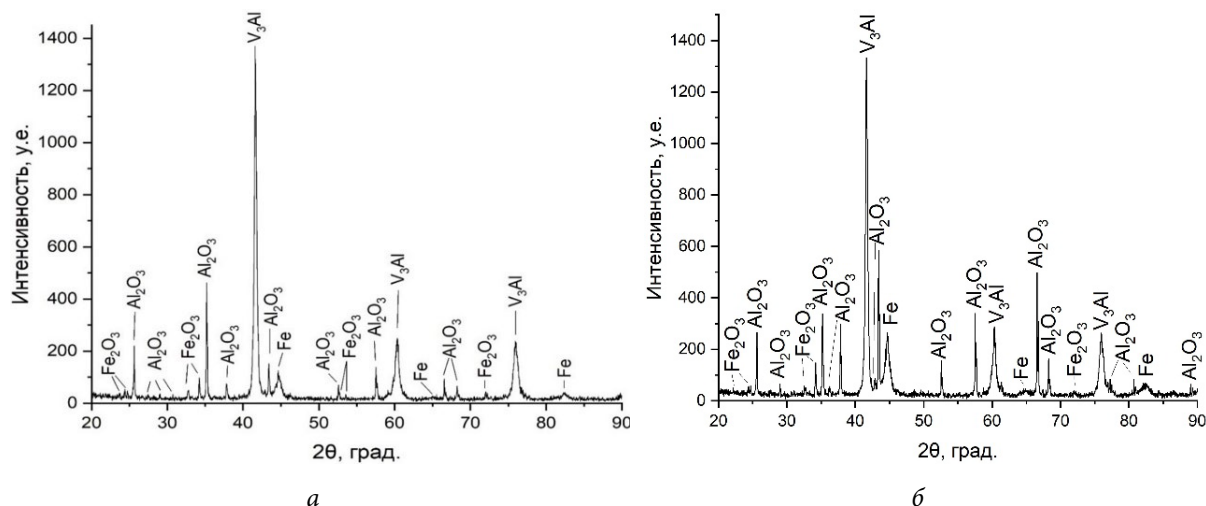


Рис. 4. Дифрактограммы ПД от лигатур ВнАл.65 (а) и ВнАл-1 (б).

Химический анализ ПД лигатуры ВнАл-65 показал содержание V – 34.3 масс. %, Fe – 10.7 масс. %, O – 22.3 масс. %, Al – 32.2 масс. % и сопутствующие примеси на уровне нескольких сотых процента. В случае ВнАл-1: V – 38.5 масс. %, Fe – 10.1 масс. %, Al – 31.1 масс. %, O – 19.8 масс. % и прочие примеси в аналогичном количестве.

По аналогии с изучением морфологии частиц при помощи электронного микроскопа в зависимости от фракции частиц (рис. 2, 3) произведен РФА анализ распределения фаз в составе ПД от лигатур ВнАл-65 и ВнАл-1 после ее рассева (таблица 1).

Таблица 1. Фракционный и рентгеновский состав до и после рассева.

Размер фракции ПД, мкм	Содержание фракций после рассева, %	V_3Al , масс. %	Al_2O_3 , масс. %	Fe, масс. %	Fe_2O_3 , масс. %
ВнАл-65					
Исходный	100	38	50	8	4
< 40	71.4	32	63	3	2
40 - 63	10.2	28	66	4	2
> 63	18.4	25	67	6	2
ВнАл-1					
Исходный	100	42	47	8	3
< 40	72.1	36	60	3	1
40 - 63	11.6	32	63	4	1
> 63	16.3	29	64	6	1

Как видно из таблицы 1 и рис. 2 и 3, основное содержание в ПД_{ВнАл-65} частиц с фракцией размером < 40 мкм составляет 71.4%, присутствуют более крупные (> 63 мкм) в количестве 18.4%. Рентгенофазовый анализ показал рост составляющей Al_2O_3 с увеличением крупности частиц примерно на 25% при одновременном уменьшении количества интерметаллида V_3Al . В случае ПД_{ВнАл-1} наблюдается схожая закономерность.



Преимущественно в этой смеси частиц с размером < 40 мкм содержится около 72.1%, более крупных (> 63 мкм) – 16.3%. Количество Al_2O_3 так же возрастает с увеличением крупности частиц при снижении содержания V_3Al .

Экспериментальные результаты

С целью уменьшения размера частиц и увеличения их реакционной активности ПД от лигатур ВнАл-1 и ВнАл-65 подвергали измельчению в планетарно-центробежной мельнице. Размол осуществлялся со скоростью 1300 об/мин в четырех временных режимах: 10, 30, 60 и 120 мин. Средний размер исходных частицы пыли дробебетной от каждой из лигатур составлял около 16 мкм. В таблице 2 представлены результаты изучения влияния продолжительности размола на средний размер частиц на примере пыли дробебетной от лигатуры ВнАл-1.

Таблица 2. Влияние времени механоактивации на средний размер частиц ПД_{ВнАл-1}.

Время измельчения, мин	Средний размер частиц, мкм
0	16.0
10	10.0
30	9.5
60	7.8
120	10.0

Как видно из таблицы 2, эффективность измельчения образцов ПД_{ВнАл-1} достигается при времени их обработки в течение 60 мин. В этом случае средний размер частиц доходит до уровня ~ 7.8 мкм при возрастании удельной поверхности практически в 6.5 раз ($S_{\text{уд},0} = 0.2925$; $S_{\text{уд},60} = 1.9048$). Увеличение же времени обработки до 120 мин приводит к обратному эффекту – росту среднего размера до ~ 10.0 мкм из-за слипания частиц. В случае ПД от лигатуры ВнАл-65 наблюдается схожая картина. Оптимальное время размола составило 60 мин, при котором средний размер частиц достиг значения 8 мкм при изменении удельной поверхности от 0.3561 до 1.8834 м²/г.

Рентгенофазовый анализ показал, что при механохимической активации происходит изменение содержания компонентов в смеси ПД_{ВнАл-1}. Если до измельчения, как было отмечено ранее на рис. 4б: Al_2O_3 - 47 масс. %, V_3Al - 42 масс. %, Fe - 8 масс. %, Fe_2O_3 - 3 масс. %, то после дробления: Al_2O_3 - 32 масс. %, V_3Al - 52 масс. %, Fe - 10 масс. %, Fe_2O_3 - 6 масс. %. Видно, что содержание Al_2O_3 уменьшилось более чем на 30 %. Это объясняется тем, что при высокоэнергетическом воздействии на поверхности частиц образуется тонкий слой аморфного оксида алюминия, то есть происходит процесс аморфизации Al_2O_3 [5; 15]. Одновременно с этим на дифрактограмме фиксируется увеличение интенсивности пиков от Fe_2O_3 , Fe и интерметаллида V_3Al . В случае ПД_{ВнАл-65} наблюдается схожая закономерность. Если в начальный момент (до измельчения, рис. 4а) фазовый состав был выражен в виде: Al_2O_3 - 50 масс. %, V_3Al - 38 масс. %, Fe - 8 масс. %, Fe_2O_3 - 4 масс. %, то после дробления: Al_2O_3 - 35 масс. %, V_3Al - 46 масс. %, Fe - 12 масс. %, Fe_2O_3 - 7 масс. %.

Следующим шагом был синтез композиционного материала. Для этого подготовлены смеси, содержащие 5% ПД_{ВнАл-1} (до и после измельчения) и 95% Al в виде порошка марки АПЖ. Алюминиевый порошок марки АПЖ имеет сферическую,



каплевидную форму с гладкой поверхностью, характерную для порошков, полученных методом распыления инертным газом. Средний размер его частиц составляет порядка 52.5 мкм, при удельной поверхности - 0.19 м²/г. Эти составы спрессовывались в таблетки диаметром 10 мм, толщиной 6 мм и массой 2 г, а затем спекались в вакуумной печи при 750 °С в аргоне с выдержкой 30 мин. Рентгенофазовый анализ спеченных образцов показал, что полученный материал из неизмельченного ПД_{ВнАл-1} состоит из 88 масс. % Al, 9 масс. % Al₂₃V₄, 2 масс. % Al₃V и 1 масс. % Fe₄Al₁₃. Образец с размолотым ПД_{ВнАл-1} повлиял на количество идентифицированных фаз: 85 масс. % Al, 10 масс. % Al₂₃V₄, 3 масс. % Al₃V и 2 масс. % Fe₄Al₁₃. В обоих случаях кристаллических оксидных фаз не обнаружено.

В случае синтеза композиционного материала в аналогичных условиях из смесей АПЖ и ВнАл-65 (до и после размола) РФА анализ показал схожие результаты с образцами Al+ПД_{ВнАл-1}, лишь незначительно отличающиеся в количественном эквиваленте: без дробления - 89 масс. % Al, 8 масс. % Al₂₃V₄, 1 масс. % Al₃V и 2 масс. % Fe₄Al₁₃; после дробления - 87 масс. % Al, 9 масс. % Al₂₃V₄, 2 масс. % Al₃V и 2 масс. % Fe₄Al₁₃. Таким образом, введение ПД после размола влияет на снижение содержания Al, Al₃V, и увеличение количества Al₂₃V₄ и Fe₄Al₁₃ в композите, что указывает на повышение реакционной способности пыли дробебетной за счет механоактивации.

Отсутствие в структуре спеченных образцов Fe₂O₃, объясняется тем, что во время синтеза происходит термитная реакция жидкого алюминия с оксидом железа [16]:



Металлическое железо, прореагировав с жидким алюминием, образует интерметаллид состава Fe₄Al₁₃ [17, 18]. Это также хорошо согласуется с общими принципами переработки железосодержащих отходов цветной металлургии. Как отмечено в обзоре [18], комбинированные пиро-гидрометаллургические методы позволяют эффективно извлекать железо из шлаков и переводить его в ценные соединения. В нашем случае, термитная реакция (3) и последующее взаимодействие железа с алюминием (4) демонстрирует реализацию схожего подхода при твердофазном синтезе, что и у авторов [19]. Также измельчение ПД заметно повлияло и на процессы фазообразования композитов: переход при температуре 750 °С интерметаллида V₃Al (перитектическая T_{образования} 1360 °С) в Al₂₃V₄ (перитектическая T_{образования} 736 °С), т.е. прошел процесс растворения V₃Al в Al. Взаимодействие на границах раздела фаз (V₃Al/ Fe₂O₃/ Al₂O₃/ Al) способствует формированию гетерогенной структуры материала.

На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности композитов Al+ПД_{ВнАл-1} (а) и Al+ПД_{ВнАл-65} (б) после обработки.

Видно, что в алюминиевой матрице интерметаллиды равномерно распределены в поле шлифа. EDX анализ для образца Al+ПД_{ВнАл-1} показал (рис. 5а), что область 1 соответствует алюминию, в области 2 содержится 75.3 масс. % Al и 24.7 масс. % V, а в области 3 - 70.1 масс. % Al и 29.9 масс. % Fe. По всей плоскости шлифа композита Al+ПД_{ВнАл-1} химический анализ показал следующее содержание элементов: 92.2 масс. % Al, 5.9 масс. % V и 1.9 масс. % Fe.

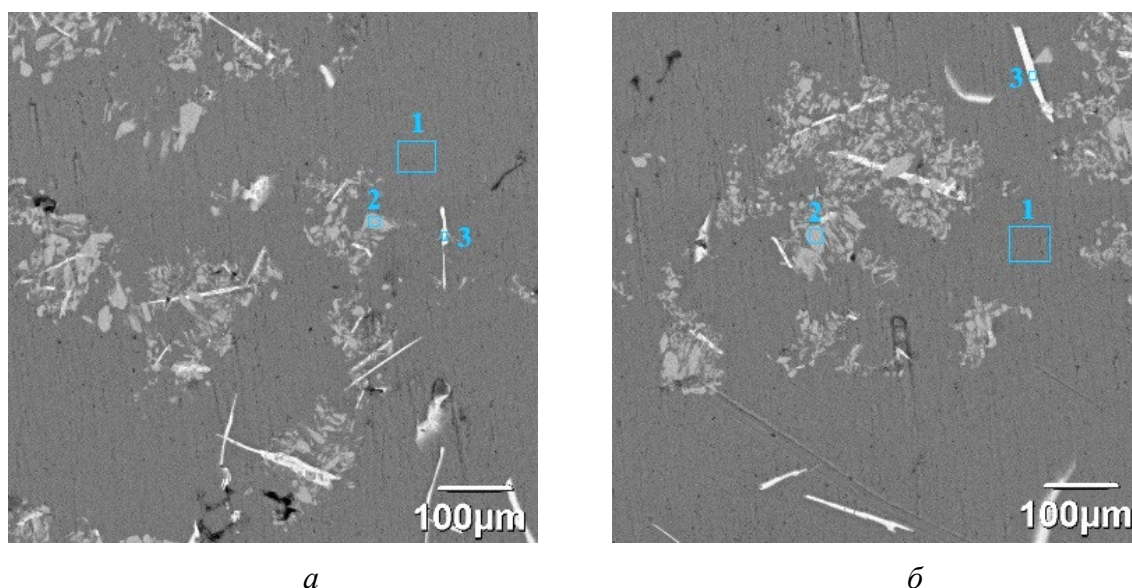


Рис. 5. Микроструктура композитов после использования ПД, подвергнутых размола: а) - $\text{Al}+\text{ПД}_{\text{ВнАл-15}}$; б) - $\text{Al}+\text{ПД}_{\text{ВнАл-65}}$.

В случае $\text{Al}+\text{ПД}_{\text{ВнАл-65}}$ (рис. 5б): область 1 является алюминиевой матрицей, в области 2 находятся 78.4 масс. % Al и 21.6 масс. % V, а в области 3 – 73.5 масс. % Al и 26.5 масс. % Fe. EDX анализ всей плоскости шлифа $\text{Al}+\text{ПД}_{\text{ВнАл-65}}$: 94.1 масс. % Al, 4.3 масс. % V и 1.6 масс. % Fe. Усредненный точечный анализ обоих образцов показал, что в зоне алюминиевой матрицы, располагающейся между ванадиевыми интерметаллидами, содержание V составляет ~0.9 ат. %. По данным диаграммы состояния V-Al [13] растворимость ванадия в алюминии при температурах 735, 660 и 500 °C составляет 0.91, 0.2 и 0.11 ат. %, соответственно, что согласуется с полученным выше результатом.

В таблице 3 представлены результаты измерений микротвердости синтезированных композитов $\text{Al}+\text{ПД}$ в зависимости от вида лигатуры, времени механоактивации в сравнении с материалом из исходного алюминия марки АПЖ.

Таблица 3. Микротвердость спеченных образцов.

Образец	Среднее значение микротвердости, $\text{HV}_{0.1}$
АПЖ	48.3
$\text{Al}+\text{ПД}_{\text{ВнАл-1}}$ без размола	65.3
$\text{Al}+\text{ПД}_{\text{ВнАл-1}}$ после размола	67.2
$\text{Al}+\text{ПД}_{\text{ВнАл-65}}$ без размола	58.7
$\text{Al}+\text{ПД}_{\text{ВнАл-65}}$ после размола	60.2

Из таблицы 2 и рис. 5 видно, что введение 5% дисперсного промпродукта в алюминиевый порошок приводит к значительному упрочнению матрицы при спекании за счет отсутствия кристаллических оксидных составляющих в конечном продукте, появления интерметаллидов в ходе термитной реакций $\text{Al}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и образования тугоплавких ванадиевых соединений ($\text{V}_3\text{Al} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_3\text{V}$, $\text{Al}_3\text{V} + \text{Al} \rightarrow \text{Al}_{23}\text{V}_4$). Полученные композиционные материалы демонстрируют однородную микроструктуру с равномерным распределением упрочняющих фаз, где значения показателя твердости зависят от исходного состава ПД и времени механоактивации.



Выводы

1. Проведена аттестация пылей дробебетных от лигатур ВнАл-1 и ВнАл-65, которые представляют собой сложную механическую смесь, состоящую из интерметаллида V_3Al , оксида алюминия (Al_2O_3), а также металлического железа и его оксида (Fe_2O_3). Основная масса частиц (~70%) имеет размер менее 40 мкм. Установлено, что с увеличением размера частиц ПД растёт содержание Al_2O_3 и снижается количество V_3Al .

2. Обработка в планетарной мельнице позволяет эффективно влиять на дисперсность частиц пыли. Установлено оптимальное время измельчения (60 мин), при котором происходит частичная аморфизация Al_2O_3 и снижается средний размер частиц с 16 до ~8 мкм с увеличением удельной поверхности в несколько раз, что способствует улучшению реакционной активности смеси при синтезе композиционных материалов.

3. В процессе спекания протекает термитная реакция алюминия с оксидом железа и частичное растворение Al_3V в алюминиевой матрице. Наличие в структуре конечного материала интерметаллидов Al_3V , $Al_{23}V_4$ и Fe_4Al_{13} без кристаллических оксидных составляющих способствует значительному упрочнению синтезированных композитов.

4. Полученные композиты по твердости близки к известным широко применяемым алюминиевым сплавам: авиали АД35 ($HV_{0.1}=68.5$), силумины Ал4, Ал9 ($HV_{0.1}(Ал4) = 53-73.7$, $HV_{0.1}(Ал9) = 47-53$).

Финансирование:

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института химии твердого тела УрО РАН № 124020600007-8.

Конфликт интересов:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список источников

1. Лигатуры на основе тугоплавких редких металлов для титановых сплавов на основе ванадия. ТУ1761-022-25087982-98 (с изм. 1-4), АО Уралредмет.: Екб.
2. Никитин К.В. Рециклинг металлоотходов на основе алюминия. Самара: СамГТУ, 2016. 34 с.
3. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al_3V intermetallic compounds. *E3 J. Sci. Res.* 2014, 2(2), 26-34.
4. Блиничев В.Н., Бобков С.П., Гаямджан П.П. Влияние конструктивного оформления мельниц на удельные энергосатраты и механохимические превращения измельчаемых материалов. Доклады VII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ч. 1. Ташкент, 1981. с. 73-78.
5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986, 305 с.
6. С.В. Жуков, М.П. Никитин, А.К. Петров; Пат. РФ 2793561, 2023.
7. Болдырев В.В., Абакумов Е.Г., Логвиенко А.Т. Эффективность измельчительных аппаратов для механического активирования твердых тел. Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск: Наука, 1977. с. 3-10.



8. Gerold E., Luznik L., Samberger S., Antrekowitsch H. Sustainable extraction and recycling of non-ferrous metals: a review from a European perspective. *Pholos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2024, 382, 20240173. <https://doi.org/10.1098/rsta.2024.0173>
9. Крупнов Л.В., Мидюков Д.О., Дациев М.С., Ильин В.Б. Изменение ресурсной базы производства тяжелых цветных металлов на примере меди и никеля. *Горный журнал.* 2024, (3), 10-16. doi.org/10.17580/gzh.2024.03.01
10. Бакланов М.Н., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г. Физико-химическое исследование возможности использования отходов дробеметной зачистки лигатур Al-V для получения функциональных материалов на основе алюминия. *Расплавы.* 2022, (1), 3-11. <https://doi.org/10.31857/S0235010622010029>
11. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2(2), 65-71.
12. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Алюмотермия. М.: «Металлургия», 1978, 424 с.
13. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т1. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996, 992 с.
14. Чумарев В.М., Марьевич В.П., Ченцов В.П., Паздников И.Л., Паньков И.А., Бакланов М.Н. Фазовый состав и температуры плавления алюминотермических лигатур редких тугоплавких металлов. *Расплавы.* 2009, (3), 29-35.
15. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. М: Metallurgy, 1974, 232 с.
16. Plantier K.B., Pantoya M.L., Gach A.E. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique. *Combust. Flame.* 2005, 140(4), 299-309. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.10.009>
17. Black P.J. The Structure of FeAl₃. *Acta Crystallogr.* 1955, 8, 43. <https://doi.org/10.1107/S0365110X5500011X>
18. Han K., Ohnuma I., Kainuma R. Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al-Fe binary system. *J. Alloys Compd.* 2016, 668, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.215>
19. Qin Z., Xiao J., Du T., Cheng R., Zhang J. Resource utilization strategy of Fe-bearing smelting slag in China: a review. *Miner. Eng.* 2024, 219, 109066. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109066>

Поступила в редакцию 20.03.2026

Одобрена после рецензирования 15.04.2026

Принята к опубликованию 04.05.2026



Научная статья

УДК 66.045

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-67-73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО И ЭКСЕРГЕТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ РЕКУПЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

В.К. Леонтьев¹, О.Н. Кораблева¹, А.В. Леонтьев²

Валерий Константинович Леонтьев, канд. техн. наук; Кораблева Ольга Николаевна, канд. хим. наук, доцент, Леонтьев Алексей Валерьевич, начальник сектора исследовательских и испытательных работ в области пожарной безопасности.

¹ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; korablevaon@ystu.ru

²ФГБУ «Судебно-экспертное учреждение федеральной противопожарной службы «испытательная пожарная лаборатория» по Ярославской области», 150539, Россия, Ярославская область, Ярославский район, р.п. Лесная Поляна, д. 4; alex-leontyev@mail.ru

Ключевые слова:
рекуперативные
теплообменники,
теплота, эксергия,
энергетический и
эксергетический
коэффициенты
полезного действия

Аннотация. В статье рассмотрены способы определения энергетического и эксергетического коэффициентов полезного действия теплообменных аппаратов. Для теплообменника «труба в трубе» и кожухотрубного теплообменника получены экспериментальные зависимости энергетического и эксергетического коэффициентов полезного действия от величины KS/W . Показано, что для противоточной схемы движения теплоносителей значения обоих коэффициентов полезного действия выше, чем для прямоточной. Установлено, что при малых значениях величины KS/W (меньше 0,22 – 0,24) значения энергетического и эксергетического коэффициентов полезного действия для кожухотрубного теплообменника больше, чем для теплообменника «труба в трубе». При больших значениях KS/W эффективность теплообменника «труба в трубе» выше, чем кожухотрубного теплообменника.

Для цитирования:

Леонтьев В.К., Кораблева О.Н., Леонтьев А.В. Определение энергетического и эксергетического коэффициентов полезного действия рекуперативных теплообменников // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 67-73. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>

Введение

Ранее, на основе экспериментальных данных, определена термодинамическая эффективность рекуперативных теплообменников. Проведено сравнение термодинамической эффективности рекуперативных теплообменников для двух схем движения теплоносителей: прямотока и противотока. Подтверждено преимущество противоточной схемы движения теплоносителей при которой термодинамическая эффективность на 5-10% выше чем при прямотоке. Также показано, что при выбранных расходах теплоносителей термодинамическая эффективность теплообменника «труба в трубе» выше, чем для кожухотрубного теплообменника [1].



Основная часть

Целью данной работы является: на основе энергетического и эксергетического коэффициентов полезного действия провести сравнение эффективности работы рекуперативных теплообменников.

Энергетический КПД теплообменников – это один из важнейших показателей эффективности работы теплообменника [2-6].

Наглядное представление энергетических и материальных потоков теплообменного процесса можно представить на диаграмме (рис. 1).

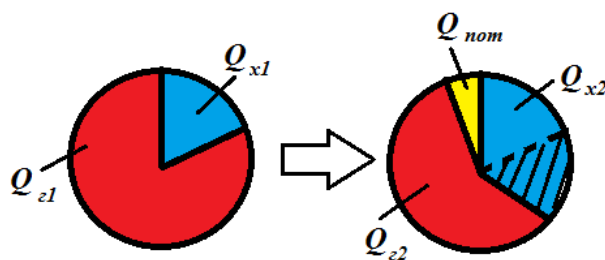


Рис. 1. Диаграмма для процесса теплопередачи без изменения агрегатного состояния сред.

Энергетический КПД характеризует соотношение между теплотой, полученной холодным теплоносителем, и максимально возможным (располагаемым) количеством теплоты, которое может быть передано холодному теплоносителю. Он показывает, какую долю максимально возможной теплоты реально передали через аппарат:

$$\eta_{\text{эн}} = \frac{Q_{x2} - Q_{x1}}{Q_{r1}}$$

где Q_{x2} – количество теплоты, выходящее из теплообменника с холодным теплоносителем, Вт;

Q_{x1} – количество теплоты, входящее из теплообменника с холодным теплоносителем, Вт;

Q_{r1} – количество теплоты, входящее из теплообменника с горячим теплоносителями, Вт.

$$Q_{x2} = Gct_{x2},$$

$$Q_{x1} = Gct_{x1},$$

$$Q_{r1} = Gct_{r1}.$$

где G – массовый расход теплоносителя, кг/с;

c – удельная теплоемкость теплоносителя, Дж/(кг·К);

t_{x2} – температура холодного теплоносителя на выходе из теплообменника, °С;

t_{x1} – температура холодного теплоносителя на входе в теплообменник, °С;

t_{r1} – температура горячего теплоносителя на входе в теплообменник, °С.

Количество теплоты, переданное холодному теплоносителю определяется как

$$Q_{x2} - Q_{x1} = Q_x.$$

На энергоэффективность теплообменников влияют многие факторы, в том числе скорость движения теплоносителей, которые способствуют увеличению коэффициентов теплопередачи; загрязнение поверхностей теплообменника; конструктивные параметры теплообменников (винтовые нарезки в трубах, спиральные каналы, поперечные перегородки).



Для повышения энергоэффективности теплообменников используются методы интенсификации теплообмена и уменьшения загрязнения поверхностей теплообменника. Однако следует учитывать, что интенсификация теплообмена приводит к увеличению затрат энергии, необходимых для преодоления растущего гидравлического сопротивления. Следовательно, увеличение интенсивности теплопередачи должно быть согласовано с увеличением гидравлического сопротивления [3].

Экспериментальные исследования проводились для рекуперативных теплообменников типа «труба в трубе» и одноходового кожухотрубного теплообменника. Основные параметры теплообменников приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные параметры теплообменников

Теплообменник «труба в трубе»	Кожухотрубный теплообменник
Диаметр внутренней трубы $d_{\text{н}} \times \delta_{\text{ст}} = 27 \times 3$ мм; Диаметр наружной трубы $D_{\text{н}} \times \delta_{\text{ст}} = 48 \times 4$ мм; Общая длина теплообменника $L = 6$ м; Поверхность теплопередачи $S = 0,452$ м ² ; Коэффициент теплопроводности материала стенки $\lambda_{\text{ст}} = 46,5$ Вт/(м К).	Диаметр внутренней трубы $d_{\text{н}} \times \delta_{\text{ст}} = 14 \times 2$ мм; Диаметр кожуха $D_{\text{к}} = 200$ мм; Общая длина теплообменника $L = 0,5$ м; Поверхность теплопередачи $S = 1,34$ м ² ; Коэффициент теплопроводности материала стенки $\lambda_{\text{ст}} = 17,5$ Вт/(м К).

Для измерения начальных и конечных значений температур теплоносителей используются термопары, подключенные к термопреобразователю сопротивления. Сигнал от термопреобразователя поступает в данные программы компьютера. Расходы теплоносителей измерялись ротаметрами и поддерживались одинаковыми для горячей и холодной воды.

Результаты опытных и расчетных данных по определению энергетического КПД приведены в таблице 2.

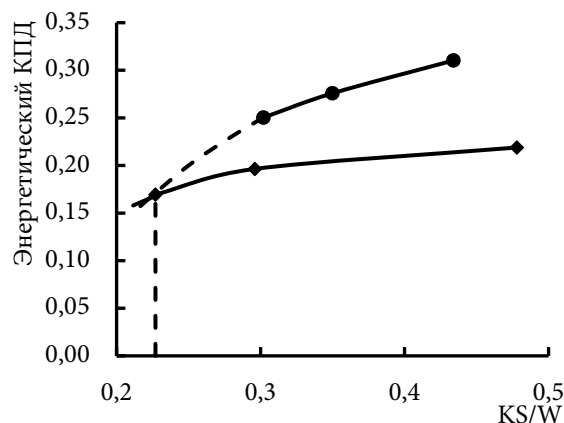
Таблица 2. Результаты исследования по определению энергетического КПД рекуперативных теплообменников.

Тип теплообменника	Схема движения	Расход теплоносителя, G, кг/с	$t_{\text{Г1}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{Х1}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{Х2}}, ^\circ\text{C}$	$Q_{\text{х}}, \text{Вт}$	$Q_{\text{Г}}, \text{Вт}$	$\eta_{\text{эн}}$	$\frac{KS}{\dot{W}}$
труба в трубе	прямоток	0,16	66,7	8,9	29,6	13877,28	44715,68	0,310	0,434
		0,32	66,7	8,9	27,3	24670,72	89431,36	0,276	0,35
		0,47	66,7	8,9	25,6	32887,31	131352,3	0,250	0,302
	противоток	0,16	66,7	8,9	31,8	15352,16	44715,68	0,343	0,434
		0,32	66,7	8,9	28,9	26816,00	89431,36	0,300	0,35
		0,47	66,7	8,9	26,3	34265,82	131352,3	0,261	0,302
кожухотрубный	прямоток	0,16	66,7	8,9	23,5	9787,84	44715,68	0,219	0,478
		0,32	66,7	8,9	22	17564,48	89431,36	0,196	0,296
		0,47	66,7	8,9	20,2	22253,09	131352,3	0,169	0,227
	противоток	0,16	66,7	8,9	25,2	10927,52	44715,68	0,244	0,478
		0,32	66,7	8,9	23,1	19039,36	89431,36	0,213	0,296
		0,47	66,7	8,9	21,5	24813,18	131352,3	0,189	0,227



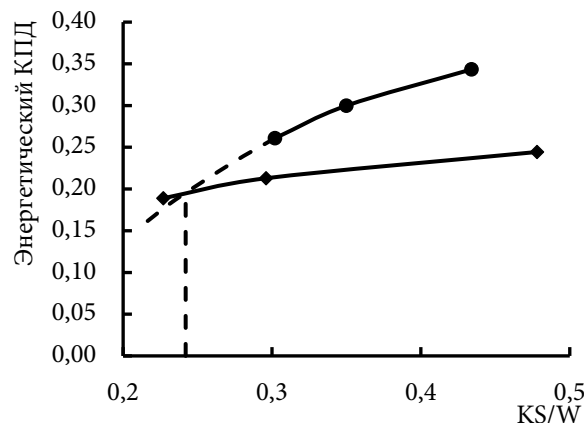
Для сравнения эффективности работы рекуперативных теплообменников величине энергетического КПД были построены зависимости $\eta_{\text{эн}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$. В качестве аргумента в этой зависимости была выбрана величина $\left(\frac{KS}{W}\right)$, где K – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²К); S – поверхность теплопередачи, м²; $W = G \cdot c$ – водяной эквивалент, Вт/К.

На рис. 2 и 3 представлены полученные зависимости для теплообменника «труба в трубе» и кожухотрубного теплообменника при различных схемах движения теплоносителей.



● – теплообменник «труба в трубе»; ♦ – одноходовой кожухотрубный теплообменник;

Рис. 2. Зависимости $\eta_{\text{эн}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ для прямоточной схемы движения теплоносителей



● – теплообменник «труба в трубе»; ♦ – одноходовой кожухотрубный теплообменник;

Рис. 3. Зависимости $\eta_{\text{эн}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ для противоточной схемы движения теплоносителей.

В исследованном диапазоне энергетический КПД выше для теплообменника «труба в трубе», но исследуя характер зависимостей можно отметить, что при значениях $\left(\frac{KS}{W}\right)$ менее 0,22 – 0,24 линии пересекаются. Поэтому при значениях $\left(\frac{KS}{W}\right)$ меньше 0,22 – 0,24 энергетического КПД $\eta_{\text{эн}}$ выше для кожухотрубного теплообменника. Это означает, что при больших расходах теплоносителей (G) и малых размерах теплообменника (S) эффективнее кожухотрубный теплообменник.

Эксергетический КПД – это отношение фактически выполненной работы к ее максимально возможному значению, то есть к эксергии рассматриваемого процесса [7-12]. Он учитывает потери энергии в теплообменнике: потери из-за необратимости теплообмена из-за разницы температур теплоносителей; потери энергии из-за передачи тепла в окружающую среду; потери энергии из-за гидравлических потерь при перекачке теплоносителей (однако эта составляющая может не учитываться при определении энергетического КПД).

Значительное отклонение энергетической эффективности от единицы указывает на наличие потерь эксергии, которые могут быть сведены к минимуму за счет более рациональных процессов и использования более совершенного оборудования. Некоторые факторы, снижающие термодинамическую эффективность процессов теплопередачи в теплообменнике:

а) потери из-за конечной разницы температур между теплоносителями и гидравлического сопротивления,



- б) потери из-за неполной теплоизоляции;
- в) низкая теплопроводность материала теплообменника.

Потери, вызванные изменением характера движения теплоносителей, например, КПД устройства снижается при относительном уменьшении подачи горячего теплоносителя относительно холодного и возрастает при его увеличении.

Работоспособность или эксергия теплоты Q_r получаемого от источника тепла с температурой T_{r1} , является максимальной полезной работой, которую можно получить от этой теплоты при условии, что источником холода является окружающая среда с температурой T_0 . Здесь $Q_r = Q_{r1} - Q_{r2}$.

Для рекуперативных теплообменных аппаратов для определения эксергетического КПД можно использовать уравнение [2, 3]

$$\eta_{\text{экс}} = \frac{1 - \frac{T_0}{T_x^{\text{ср}}}}{1 - \frac{T_0}{T_r^{\text{ср}}}},$$

где $T_0 = 237^\circ\text{K}$.

Средняя температура холодного теплоносителя: $T_x^{\text{ср}} = \frac{T_{x2} - T_{x1}}{\ln \frac{T_{x2}}{T_{x1}}}$.

Средняя температура горячего теплоносителя: $T_r^{\text{ср}} = \frac{T_{r1} - T_{r2}}{\ln \frac{T_{r1}}{T_{r2}}}$.

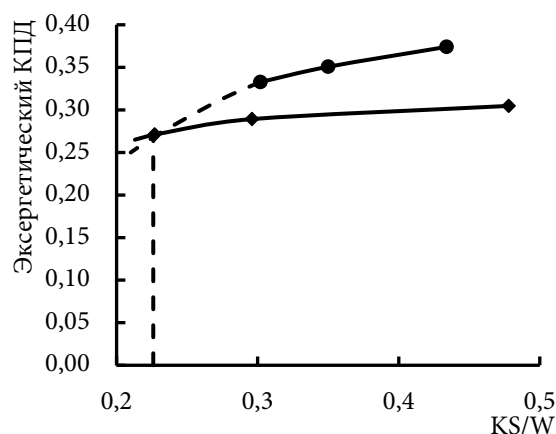
Экспериментальные исследования проводились для рекуперативных теплообменников типа «труба в трубе» и одноходовой кожухотрубный теплообменник. Основные параметры теплообменников приведены в таблице 1.

Результаты экспериментальных исследований по определению эксергетического КПД приведены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты опытных и расчетных данных по определению $\eta_{\text{экс}}$

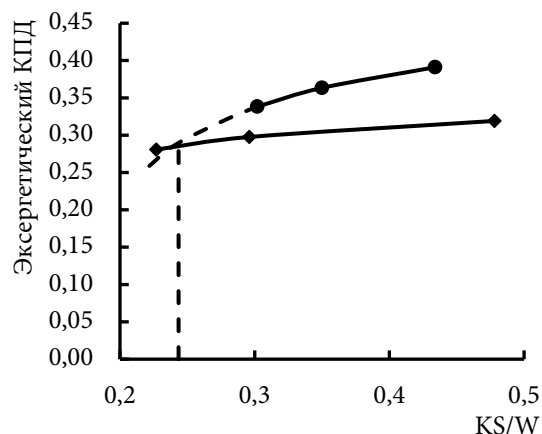
Тип ТО	Схема движения	Расход теплоносителя, G, кг/с	T_{r1} , К	T_{r2} , К	T_{x1} , К	T_{x2} , К	$\eta_{\text{экс}}$	$\frac{KS}{W}$	K, Вт/(м²К)
труба в трубе	прямоток	0,16	339,7	322,3	281,9	302,6	0,374	0,434	643,7
		0,32	339,7	323,4	281,9	300,3	0,351	0,35	1037,1
		0,47	339,7	324,5	281,9	298,6	0,333	0,302	1315,2
	противоток	0,16	339,7	323,2	281,9	304,8	0,391	0,434	643,7
		0,32	339,7	324,0	281,9	301,9	0,363	0,35	1037,1
		0,47	339,7	324,8	281,9	299,3	0,338	0,302	1315,2
кожухотрубный	прямоток	0,16	339,7	328,8	281,9	296,5	0,305	0,478	239,2
		0,32	339,7	330,0	281,9	295,0	0,289	0,296	296,3
		0,47	339,7	331,2	281,9	293,2	0,271	0,227	331,1
	противоток	0,16	339,7	329,0	281,9	298,2	0,319	0,478	239,2
		0,32	339,7	330,6	281,9	296,1	0,298	0,296	296,3
		0,47	339,7	332,2	281,9	294,5	0,281	0,227	331,1

По опытным и расчетным данным построены зависимости $\eta_{\text{экс}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ (рисунок 5 и 6).



● – теплообменник «труба в трубе»; ◆ – одноходовой кожухотрубный теплообменник;

Рис. 4. Зависимости $\eta_{\text{экс}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ для прямоточной схемы движения теплоносителей



● – теплообменник «труба в трубе»; ◆ – одноходовой кожухотрубный теплообменник;

Рис. 5. Зависимости $\eta_{\text{экс}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ для противоточной схемы движения теплоносителей.

Также при значениях $\left(\frac{KS}{W}\right)$ меньше 0,22 – 0,24 наблюдается пересечение зависимостей $\eta_{\text{экс}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ и при этих значениях $\left(\frac{KS}{W}\right)$ эффективность кожухотрубного теплообменника выше, чем для теплообменника «труба в трубе».

Выводы

1. На основе экспериментальных исследований определены энергетический и эксергетический коэффициенты полезного действия теплообменника «труба в трубе» и кожухотрубный теплообменник.

2. Для противоточной схемы движения теплоносителей значения обоих коэффициентов полезного действия выше, чем для прямоточной. Это объясняется тем, что при использовании противоточной схемы движения теплоносителей удастся обеспечить более равномерное распределение движущей силы вдоль поверхности теплопередачи.

3. Получены экспериментальные зависимости энергетического и эксергетического коэффициентов полезного действия от величины $\left(\frac{KS}{W}\right)$ для теплообменника «труба в трубе» и кожухотрубный теплообменник.

4. При малых значениях величины $\left(\frac{KS}{W}\right)$ (меньше 0,22...0,24) значения энергетического и эксергетического коэффициентов полезного действия для кожухотрубный теплообменник выше, чем для теплообменника «труба в трубе». При больших значениях $\left(\frac{KS}{W}\right)$ эффективность теплообменника «труба в трубе» выше, чем кожухотрубного теплообменника.

Список источников

1. Леонтьев В.К., Кораблева О.Н. Экспериментальное определение эффективности рекуперативных теплообменников. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2026, 7(1), 66-75.



2. **Шадрина Е.М., Волкова Г.В.** Введение в курс «Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения»: метод. указания, под ред. В.Я. Лебедева. Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007, 44 с.
3. **Кручинин М.И., Шадрина Е.М.** Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения. Эксергетический анализ теплообменных аппаратов: учебное пособие. ГОУВПО Иван. гос. хим.-техн. Ун-т.: Иваново, 2007, 44 с.
4. **Гирба Е.А., Леонтьев В.К.** Теоретические основы энерго-ресурсосбережения: учебное пособие. Ярославль: изд-во ЯГТУ, 2011, 132 с.
5. **Рахманов Ю.А.** Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии: Учеб.-метод. пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2018, 62 с.
6. **Семенюк Л.Г.** Термодинамическая эффективность теплообменников. *Инженернофизический журнал*, 1990, 59(6), 935–942.
7. **Сажин Б.С., Булеков А.П.** Эксергетический анализ тепло-массообменных процессов химической технологии. М.: МТИ им. А.Н. Косыгина, 1988, 78 с.
8. **Шаргут Я.** Эксергия. Пер. с пол. Ю.И. Батурина и Д.Ф. Стржижовского; под ред. д-ра техн. наук В.М. Бродянского. Изд. перераб. и доп. М.: Энергия, 1968, 379 с.
9. **Александров А.А.** Эксергия термодинамических систем. Термодинамические основы циклов теплоэнергетических установок [Электронный ресурс]. – URL: <http://twf.mpei.ac.ru/ТТНВ/2/Aleksandrov/Chapter-6/6-1.pdf>. (дата обращения: 22.01.2020).
10. **Тишин О.А.** Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии: учебное пособие / О.А. Тишин, В.Н. Харитонов, Н.Ц. Гатапова, А.И. Колиух. Тамбов: Изд.-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012, 92 с.
11. **Калекин В.С.** Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии – 2-е изд. перераб. и доп. Омск: изд. ОМГТУ, 2006, 92 с.
12. **Дьяконов В.Г.** Основы теплопередачи и массообмена : учебное пособие / В.Г. Дьяконов, О.А. Лонцаков; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т, Казань : Изд-во КНИТУ, 2015, 244 с.
13. **Чечеткин А.В.** Теплотехника: учеб. для хим.-технол. спец. Вузов / А.В. Чечеткин, Н.А. Занемонец, М.: Высш. шк., 1986, 344 с.
14. **Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.** Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: Учебное пособие для вузов под ред. чл.- корр. АН России П.Г. Романкова.-12-е изд., стереотипное. Перепечатка с издания 1987г. М.: ООО ТИД «Альянс», 2005, 576 с.
15. **Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М.** Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., испр. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009, 544 с.

Поступила в редакцию 30.03.2026

Одобрена после рецензирования 27.05.2026

Принята к опубликованию 29.05.2026



Научная статья

УДК 663.482

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-74-85

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕССОВАНИЯ ОТХОДОВ ПИВОВАРЕНИЯ В РОТОРНОМ ГРАНУЛЯТОРЕ С ПЛОСКОЙ МАТРИЦЕЙ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА УТИЛИЗАЦИИ

В.И. Назаров¹, Д.А. Макаренков^{1,2}, С.А. Родина², К.С. Костяева²,
А.Е. Кузнецов³, В.А. Василенко²

Вячеслав Иванович Назаров, канд. техн. наук, доцент, ведущий эксперт-наставник; Дмитрий Анатольевич Макаренков, д-р техн. наук, доцент, зам. руководителя по технологическим процессам и аппаратам, профессор кафедры информационных компьютерных технологий; Софья Андреевна Родина, студент, Ксения Сергеевна Костяева, студент, Антон Евгеньевич Кузнецов, студент; Виолетта Анатольевна Василенко, канд. техн. наук, доцент.

¹НИЦ Курчатовский институт, 123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, nazarov_vi41@mail.ru, makarenkovd@gmail.com

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская площадь, д. 9, sofa.bear.a@gmail.com, vasilenko.v.an@muctr.ru

³Московский политехнический университет, 107023, Россия, Москва, ул. Б. Семёновская, д. 38, antonkuznetsov1413@mail.ru

Ключевые слова:

пивная дробина, кизельгур, загрязнение окружающей среды, комбикорм, роторный гранулятор, метод прокатки, плоская матрица, эпюры распределения сил.

Аннотация. На пивоваренных заводах России ежегодно образуется большое количество пищевых отходов в виде кизельгура и пивной дробины, применяемых в составе комбикормов в гранулированном виде. Пивная дробина является ценным продуктом пивоварения с ограниченным сроком хранения (до 3х дней вследствие органического состава) и высокой влажностью (80–85%). После истечения срока хранения пивная дробина скисает с выделением аммиака и углекислого газа. В работе приведены результаты исследований по гранулированию пивной дробины и кизельгура методом прессования в роторном грануляторе с плоской матрицей и каналами переменного сечения. Представлена разработанная физическая и математическая модель процесса прокатки. Получены уравнения для определения сил, действующих в канале переменного сечения плоской матрицы. Для прессуемых смесей построены эпюры распределения сил по длине канала в плоской матрице, что позволило прогнозировать изменение давления в канале в зависимости от морфологии порошков. Приведена условная схема технологической линии производства питательной кормовой добавки с использованием модернизированной конструкции роторного гранулятора с плоской матрицей. Разработанная технология позволяет переводить сырую пивную дробину в гранулы, что способствует снижению экологического загрязнения окружающей среды.

Для цитирования:

Назаров В.И., Макаренков Д.А., Родина С.А., Костяева К.С., Кузнецов А.Е., Василенко В.А. Исследование процесса прессования отходов пивоварения в роторном грануляторе с плоской матрицей для технологического цикла утилизации // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 2. С. 74-85. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7273/view>



Введение

На предприятиях пивоваренной промышленности России ежегодно образуется большое количество сырых влажных отходов, таких как пивная дробина (ПД) и кизельгур. Существующие методы захоронения пивной дробины требуют тщательной подготовки и специального оборудования. Однако эти методы не гарантируют безопасность окружающей среды от биологических загрязнений. Переработка ПД приводит к значительным затратам как на транспортировку, так и на ее преобразование в товарный продукт [1].

ПД – это побочный продукт пивоварения, остатки ячменного (кукурузного, рисового или овсяного) сырья после выработки из него сусла. Чаще всего она представляет собой суспензию из частиц семян и оболочек зерна, богатую растительной клетчаткой. Обычно ее использует в качестве кормовой добавки к комбикормам в рационах питания скота и птицы [2, 3]. ПД содержит достаточно большую долю перевариваемого протеина (4% в свежей и 17% в высушенной), превышающую почти в 3 раза его содержание в ячмене, а также важнейшие микроэлементы (фосфор, кальций, магний, медь, железо), жирные кислоты и витамины Е и F. Результаты экспериментов показывают, что при скормливаниях ее бычкам на откорм, их прирост в весе увеличивался на 14%. Употребление рекомендуемых доз не приводит к каким-либо отклонениям в здоровье животных [4]. ПД позволяет экономить на потребляемых комбикормах, т.к. включение в рацион скота дробины снижает себестоимость корма, а привес поголовья увеличивается на 9%. В жидком виде она долго не хранится и быстро прокисает за 48 – 72 часа. Срок хранения сухой дробины в виде порошка увеличивается до 2 мес., а сухой гранулированной – до 18 мес. [5]. Для перевода ПД в порошки или гранулы часто используют сушку с помощью распылительных сушилок или сушилок в кипящем слое. Эти процессы энергоемкие, имеют высокую стоимость и требуют больших площадей для размещения оборудования. Известна также технология получения гранулированных комбикормов на валковых прессах или роторных грануляторах с кольцевой или плоской матрицей.

Во всем мире образуется огромное количество отработанного кизельгура, содержащего в своем составе органические вещества, осевшие на частицах в процессе фильтрации пива. Кизельгур можно использовать в промышленности в качестве адсорбента или добавки при производстве цемента, обычных и силикатных кирпичей, а также в сельском хозяйстве в качестве удобрения или добавки к комбикормам. Часто используют кизельгур для улучшения структуры почвы [6]. Это приводит к ее разрыхлению, увеличению объема пор. В результате повышается количество удерживаемой влаги, питательных веществ. При обработке кизельгуром растений облегчается попадание в них метакремниевой кислоты (H_2SiO_3), которая является источником доступного кремния, укрепляющего клеточные стенки, и повышает иммунитет растений. Кизельгур используется в комбикормах для свиней как натуральная минеральная добавка, богатая кремнием, кальцием и микроэлементами. При этом улучшается пищеварение и усвояемость питательных веществ за счет роста количества бифидо- и лактобактерий, что повышает продуктивность и сохранность поголовья. Отработанный кизельгур, впитав в себя белок, сахара, прочие вещества и микроорганизмы из пива, как и дробина, не может долго храниться [7]. Таким образом,



для дальнейшего использования в комбикормах, кизельгур необходимо сушить, гранулировать и дезинфицировать.

Основная часть

Проанализируем основные свойства и характеристики ПД. В табл. 1 и 2 представлен химический состав образующейся ПД и высушенной ПД, соответственно [8].

Таблица 1. Химический состав образующейся пивной дробины (в 1 кг)

Показатель	Жидкая	Сухая
Сухое вещество, г	232	887
Сырой протеин, г	58	217
Сырая клетчатка, г	39	140
Безазотистые экстрактивные вещества (БЭВ), г	107	406
Сырой жир, г	17	60
Витамин Е (токоферол), мг	14	23
Витамин В 1 (тиамин), мг	0,2	0,6
Витамин В 2 (рибофлавин), мг	0,3	0,9
Витамин В 4 (холин), мг	510	1300
Никотиновая кислота (витамин РР, ниацин, витамин В3), мг	13	36

Из таблиц видно, что в ПД содержатся нерастворимые вещества с витаминами, белки, осажденные в результате кипячения затора, и продукты взаимодействия белка с дубильными веществами. В жидкой фракции ПД имеются липидные вещества, представленные в основном триглицеридами, свободными жирными кислотами и фосфолипидами. Большая часть витаминов, содержащихся в ячменном солоде, переходит в дробину: витамины Е, В1, В2, В4, никотиновая кислота.

Таблица 2. Состав сухой пивной дробины (в %)

Показатель	%	Показатель	%
Общий химический состав		Микроэлементы	
Влага	8,67	Кальций	0,37
Сырой протеин	23,44	Фосфор	0,5
Сырой жир	7,75	Марганец, мг/кг	52
Сырая зола	2,5	Цинк, мг/кг	105
Сырая клетчатка	14,3	Железо, мг/кг	205
Безазотистые экстрактивные вещества (БЭВ)	43,44	Медь, мг/кг	15
Аминокислоты			
Лизин	0,86	Пролин	2,05
Гистидин	0,66	Глицин	0,79
Аргинин	1,07	Аланин	0,94
Аспарагиновая кислота	1,35	Цистин	0,46
Треонин	0,77	Валин	1,06
Серин	0,89	Метионин	0,5
Глутаминовая кислота	4,56	Лейцин	0,57
Изолейцин	0,79	Фенилаланин	1,23
Тирозин	0,61	Всего аминокислот	19,17
		В том числе незаменимых аминокислот	7,51



Частицы кизельгура – это пористые кремнистые (диатомовые) частицы размером от 0,001 до 0,01 мм. Органическая составляющая отработанного кизельгура представлена клетками пивных дрожжей, белками и другими органическими веществами, отфильтрованными от пива.

Отработанный кизельгур содержит около 70–80% воды и около 20–30% сухого остатка. Химический состав сухого остатка отработанного кизельгура (% масс.): SiO_2 – (80,0–99,0); Al_2O_3 – (0,1–6,0); Fe_2O_3 <3,0; CaO – (0,5–2,0); Na_2O – (0,5–3,0); K_2O – (0,5–3,0); P_2O_5 – (0,1–0,2); TiO_2 – (0,5–3,0); MgO – (0,5–3,0); сырой белок – 11,7; азот – 1,5; глюкоза – 0,43. Плотность влажного отработанного кизельгура изменяется в соответствии с содержанием в нем воды. Например, плотность отработанного кизельгура влажностью 71% составляет 1160 кг/м³ [7].

Наиболее используемым гранулирующим оборудованием таких отходов является роторный гранулятор с кольцевой матрицей, применяемый при производстве комбикормов. Однако такой гранулятор имеет сложную конструкцию, а наличие образующейся просыпи при гранулировании усложняет контроль за его работой [9]. Более перспективным является использование гранулятора с плоской матрицей [10]. Для разработки процесса гранулирования ПД и кизельгура в роторном грануляторе с плоской матрицей и определения режимных параметров проведены исследования процесса прессования в закрытой матрице с получением прессовок.

В работе приводятся результаты компрессионных испытаний в закрытой матрице с различными связующими и добавками (табл. 3). В качестве связующих использовали отходы целлюлозно-бумажной промышленности (лигносульфанат), водный раствор сахара.

Таблица 3. Состав смесей при прессовании в закрытой матрице

Компонент смеси, масс. %	Номер смеси				
	1	2	3	4	5
Сухая дробина	100	75	75	75	70
Кизельгур	—	25	—	—	20
Сахар	—	—	25	12,5	10
25% раствор ЛСТ	—	—	—	12,5	—
Влажность	8	9	6	11	6

В технологической схеме получения гранулированной кормовой добавки вместо сахара можно использовать свекольную патоку (мелассу), что позволит утилизировать отходы производства свекловичного сахара и уменьшить стоимость конечного продукта.

В результате проведенных компрессионных испытаний получены зависимости изменения плотности гранул и прочности на раскалывание от удельного давления прессования и влажности. Из рис. 1 видно, что плотность полученных прессовок изменялась в диапазоне от 800 до 1200 кг/м³. Установлено, что плотно-прочные прессовки начинают образовываться при удельном давлении в диапазоне от 40 до 100 МПа. Дальнейшее увеличение удельного давления прессования практически не приводит к росту плотности гранул. Прочность прессовок колебалась в диапазоне от 0,1 до 1,5 МПа (рис. 2).

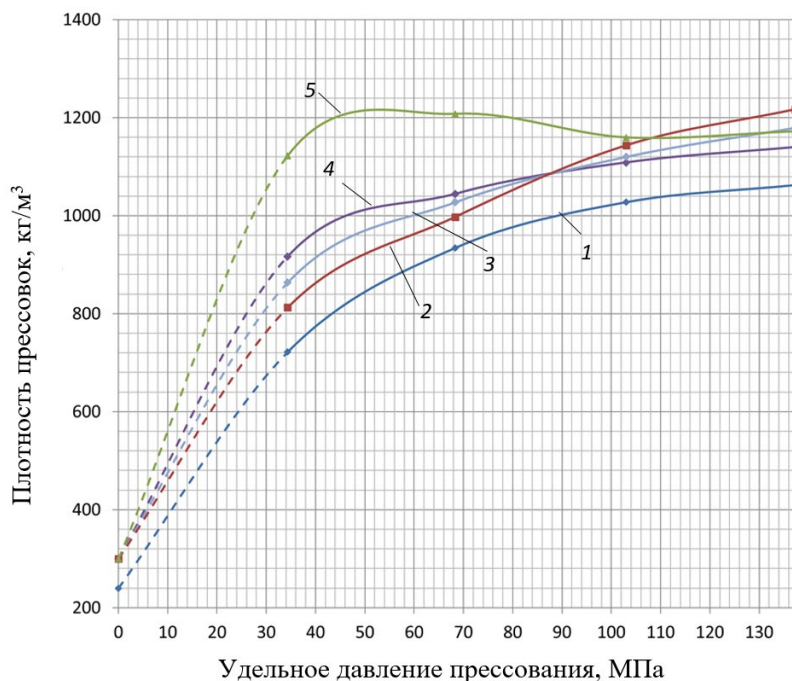


Рис. 1. Зависимость плотности прессовок от удельного давления прессования (номера кривых соответствуют номерам смесей, приведенных в табл. 3)

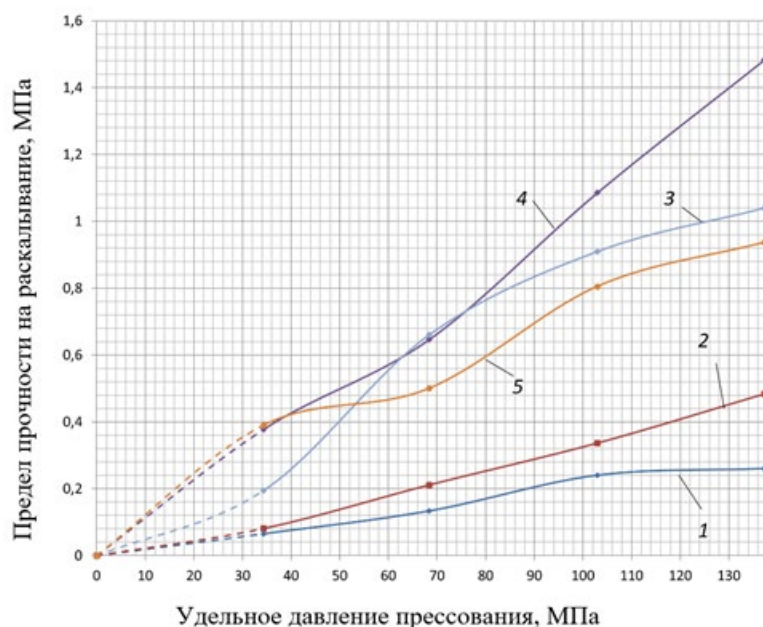


Рис. 2. Зависимость предела прочности на раскалывание прессовок от удельного давления прессования (номера кривых соответствуют номерам смесей, приведенных данным табл. 3)

Установлено, что оптимальным является значение плотности $\rho_{\text{пр}} = 1000 \text{ кг/м}^3$, которое соответствует изменению предела прочности на раскалывание в диапазоне 0,2–0,8 МПа, достигаемом при удельном давлении 80 МПа. Полученный гранулированный продукт обладает биологической устойчивостью, не загнивает при хранении, а его прочностные характеристики обеспечивают транспортировку, перегрузочные операции и хранение без разрушения.



Выявлено, что прессовка из смеси 4 (см. рис.2) при прессовании имела максимальную прочность при изменении конечной влажности в пределах 9–11% после сушки. Таким образом, композиция связующего из лигносульфоната и раствора сахара (или мелассы) обеспечивает высокие прочностные характеристики прессовок.

Ранее авторами разработана комбинированная матрица, состоящая из двух дисков, с нагревательными гибкими элементами, которые позволяют регулировать температуру смеси в каналах проходного прессования [11]. Каналы в матрицах могут выполняться как цилиндрическими, так и цилиндроконическими. Такое конструктивное оформление делает данную конструкцию технологичной в изготовлении.

Гранулятор работает следующим образом. При движении вращающихся роликов над поверхностью матрицы происходит послойная и порционная запрессовка сырья в каналы. В результате на выходе из каналов образуются цилиндрические пеллеты в виде твердого пористого тела.

Рассмотрим движение материала в цилиндроконическом канале и условия равновесия сил в цилиндрическом канале длиной $h_{\text{вх}}$ (см. рис. 3).

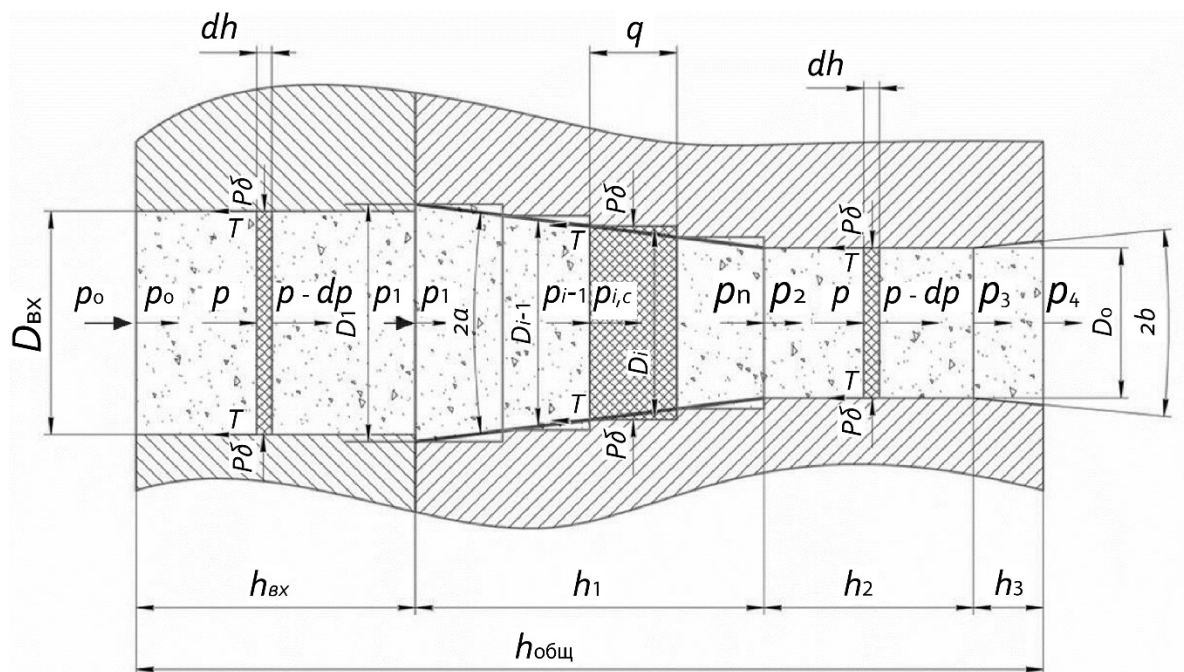


Рис. 3. Схема сил, действующих на материал в канале проходного прессования

Принимая за положительное направление действия сил прессования для элемента длиной dh на различных участках, получим следующие уравнения для расчета удельных давлений в цилиндрическом канале:

$$p \frac{\pi D_{\text{вх}}^2}{4} - T = (p - dp) \frac{\pi D_{\text{вх}}^2}{4}, \quad (1)$$

$$p_1 = p_0 \exp\left(-\frac{4}{D_{\text{вх}}} f \xi h_{\text{вх}}\right), \quad (2)$$

$$p_3 = p_2 \exp\left(-\frac{4}{D_0} f \xi h_3\right), \quad (3)$$



где p, p_0, p_1, p_2, p_3 – давления на слой исходной смеси, на входе и выходе с каждого участка соответственно; ξ – коэффициент бокового давления; f – коэффициент внешнего трения; T – сила трения; остальные обозначения соответствуют рис. 3.

Удельное давление на выходе из конической части участка определяется согласно выражению

$$p_2 = p_n \frac{D_n^2}{D_0^2}, \quad (4)$$

где p_n – давление на выходе последнего (n -го) элемента; D_n – диаметр последнего участка.

При расчете эпюры изменения давления по длине канала приняты следующие значения для геометрических размеров канала: $D_{\text{вх}} = 8$ мм; $D_0 = 6$ мм; $h_{\text{вх}} = 19$ мм; $h_1 = 19,5$ мм; $h_2 = 7,5$ мм; $h_3 = 4$ мм; для коэффициента внешнего трения – $f = 0,1$. Данные значения определяются технологией изготовления матрицы. В качестве исследуемого материала для получения пеллет выбрана смесь 4 (см. табл.3).

На выходе материала из цилиндрикоконического канала (длиной h_3) прессовка под действием упругих деформаций расширяется, увеличивает свои размеры, а давление p_4 падает до нуля. При решении системы уравнений изменения давления (1)–(4) по длине канала использован язык программирования Python [12], среда разработки IDE PyCharm [13]. В качестве исходных данных введены параметры гранулятора, геометрические размеры канала, характеристики среды и режимные параметры процесса прессования. Меню ввода данных приведено на рис. 4.

Модель давления гранулятора

Параметры гранулятора

Геометрия канала

D _{вх} (мм):	16.0
D _{вых} (мм):	14.0
h _{вх} (мм):	19.0
h ₁ (мм):	19.5
h ₂ (мм):	7.5
h ₃ (мм):	4.0

Физические параметры

Козф. трения f:	0.25
Плотность (кг/м³):	1200

Коэффициенты бокового давления

ξ при P _c =40 МПа:	0.63
ξ при P _c =70 МПа:	0.72

Построить все графики Сброс к значениям по умолчанию Выход

Текущие параметры

Геометрия канала:

D_{вх} = 16.0 мм, D_{вых} = 14.0 мм
h_{вх} = 19.0 мм, h₁ = 19.5 мм
h₂ = 7.5 мм, h₃ = 4.0 мм
Общая длина: 50.0 мм

Физические параметры:

f = 0.25, ρ = 1200.0 кг/м³

Рис. 4. Меню ввода данных в среде разработки IDE PyCharm



Используя полученные уравнения (2), (3), (4) с соответствующими значениями коэффициента бокового давления ξ для определения давления по длине каналов (p_0, p_1, p_2, p_3), а также программное обеспечение, построены эпюры распределения давлений по длине канала. При этом учитывалось влияние угла конусности и исходное давление прессования. Из приведенных на рис. 5 эпюр следует, что в цилиндрической части канала давление от входа к выходу падает, а в конической части – растет за счет увеличения значения коэффициента бокового давления. На участках h_2 и h_3 давление падает за счет выхода материала в свободное пространство. Установлено, что при увеличении угла конусности больше 3° на длине h_1 давление растет и могут образовываться пробки в канале, что приведет к остановке технологического процесса.

Предложенная методика расчета силовых параметров в каналах плоской матрицы позволяет рассчитать процесс гранулирования пивоваренных отходов с различной морфологией.

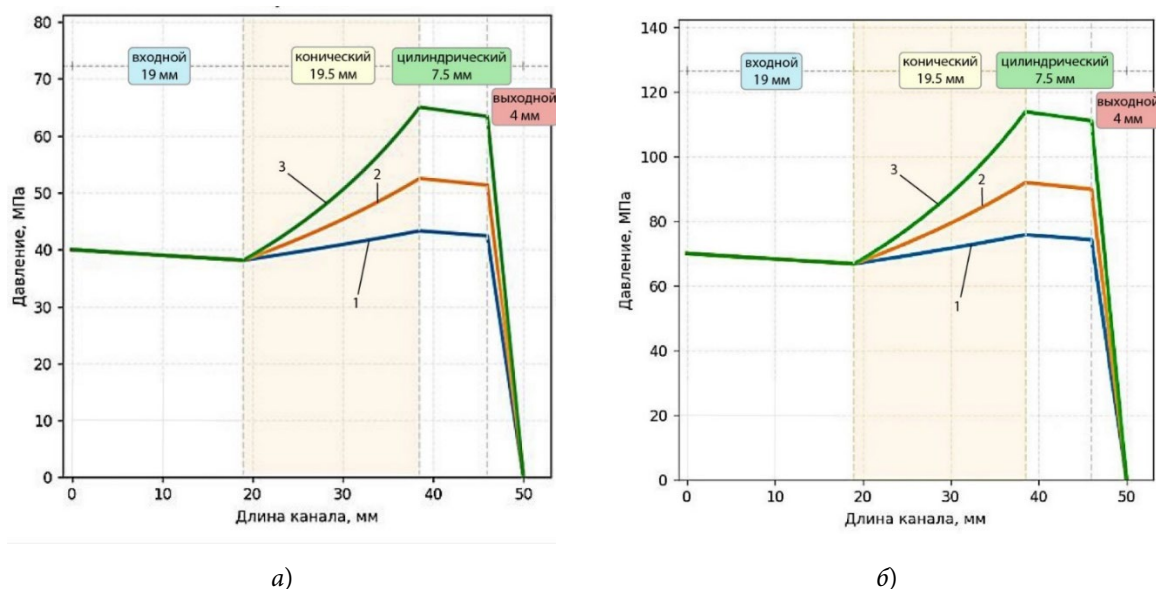


Рис. 5. Эпюры распределения давления в цилиндроконическом канале плоской матрицы в зависимости от угла конусности 2α и исходного удельного давления прессования для смеси 4 при $\xi = 0,1$: (а – $p = 40$ МПа; б – $p = 70$ МПа): 1 – $\alpha = 1^\circ$; 2 – $\alpha = 2^\circ$; 3 – $\alpha = 3^\circ$

На основании проведенных исследований модернизирована технологическая линия производства питательной кормовой добавки, которая может быть применена в животноводстве. За основу принята технология гранулирования ПД, осуществляемая на ОАО «ПК Балтика». Недостатком существующей схемы является использование нории (элеватора) для перемещения исходных компонентов из контактной сушилки в шнековый смеситель. При этом происходит образование просыпи и, соответственно, потеря продукта. Данный этап сопровождается попаданием пыли в цех предприятия, что негативно влияет на здоровье обслуживающего персонала. Кроме того, как показано выше, использование роторного гранулятора с кольцевой матрицей приводит к пылению и образованию мелкой нетоварной фракции. В предлагаемой схеме вместо нории устанавливается закрытый ленточный транспортер, снабженный местным отсосом для уменьшения запыленности цеха и используется роторный гранулятор с плоской матрицей.



Условная схема процесса утилизации ПД с кизельгуром с использованием роторного гранулятора с плоской матрицей представлена на рис. 6. Жидкая ПД подается в накопительный бункер с мешалкой-гомогенизатором, из которого затем перетекает в декантер. После разделения суспензии, отделившаяся свободная влага подается в центрифугу, а отжатая дробина транспортером перемещается в сушилку. В выходящем из декантера фильтрате много взвесей и органических веществ (белки, клетчатка, безазотистые вещества), поэтому образующаяся суспензия пропускается через центрифугу. Осветленная отфильтрованная жидкость сливается в канализацию.

На входе в сушилку смешиваются кизельгур, отжатая ПД и остаток с центрифуги. Сушка осуществляется контактным методом. Высушенная смесь поступает в смеситель, в котором к шихте добавляются связующие: меласса и лигносульфанат технический (возможно использование аналогичных заменителей). Смесь транспортируется в роторный гранулятор с плоской матрицей, разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» [14]. В нем вращающиеся ролики проталкивают шихту через матрицу. Смесь, проходя через каналы в матрице, прессуется и выходит в виде гранул (пеллет). Эти гранулы ленточным транспортером поднимаются в охладитель, в котором обдуваются воздухом. Для отделения товарной фракции продукт направляют на классификацию. Гранулы, размеры которых не соответствуют заявленным требованиям, возвращаются обратно в шнековый смеситель, а товарная продукция – на упаковку.

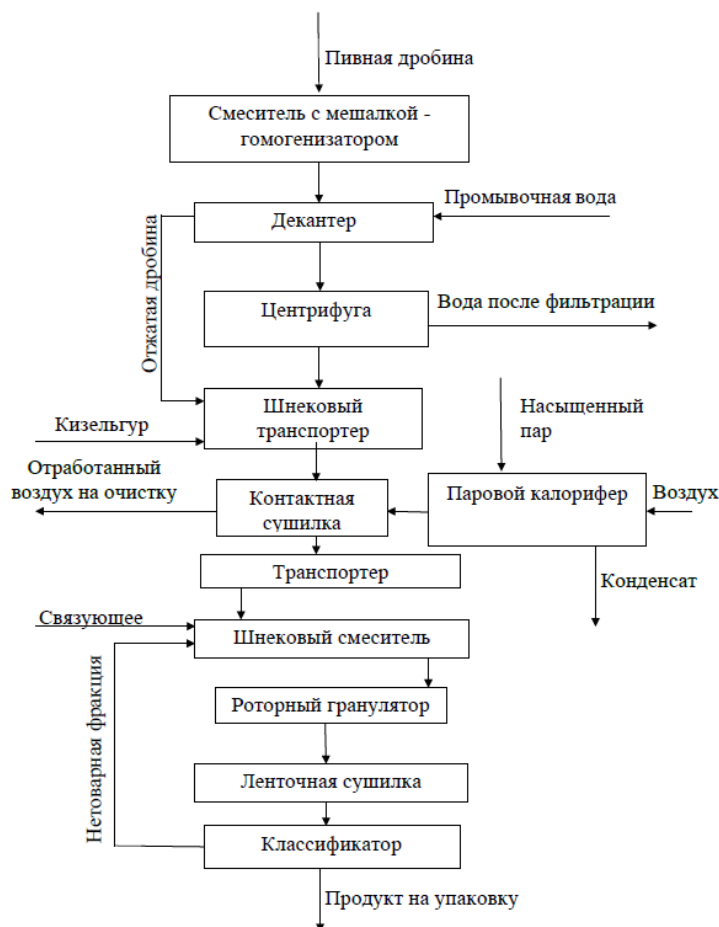


Рис. 6. Условная схема процесса утилизации ПД с кизельгуром с использованием роторного гранулятора с плоской матрицей



Особенностью конструкции разработанного роторного гранулятора с плоской матрицей является использование цилиндроконических каналов, которые обеспечивают процесс образования цилиндрических гранул (пеллет). На рис. 7 представлен общий вид разработанного гранулятора, в состав которого входят внешний корпус, патрубки для загрузки порошка, плоская матрица и прессующие ролики.

Подготовленный материал (смесь ПД, кизельгура и добавок) подается через загрузочные патрубки в корпус аппарата. Вращающиеся ролики создают контактное напряжение смятия сырья на матрице, продавливают его через отверстия с получением на выходе из матрицы пеллет. Материал, поступающий на матрицу, распределяется по всей ее поверхности вращающимися роликами. Шихта, попадая под прессующие ролики, запрессовывается в каналы матрицы. В каналах происходит уплотнение материала и его постепенное продавливание по длине канала.

В данной конструкции роторного гранулятора с плоской матрицей реализуются принципы проходного прессования. Этот вид прессования сыпучего материала является односторонним, т.к. перемещение пуансона совершается только относительно матрицы. Прессовки выходят снизу матрицы. Уплотнение материала происходит из-за сужения канала матрицы.

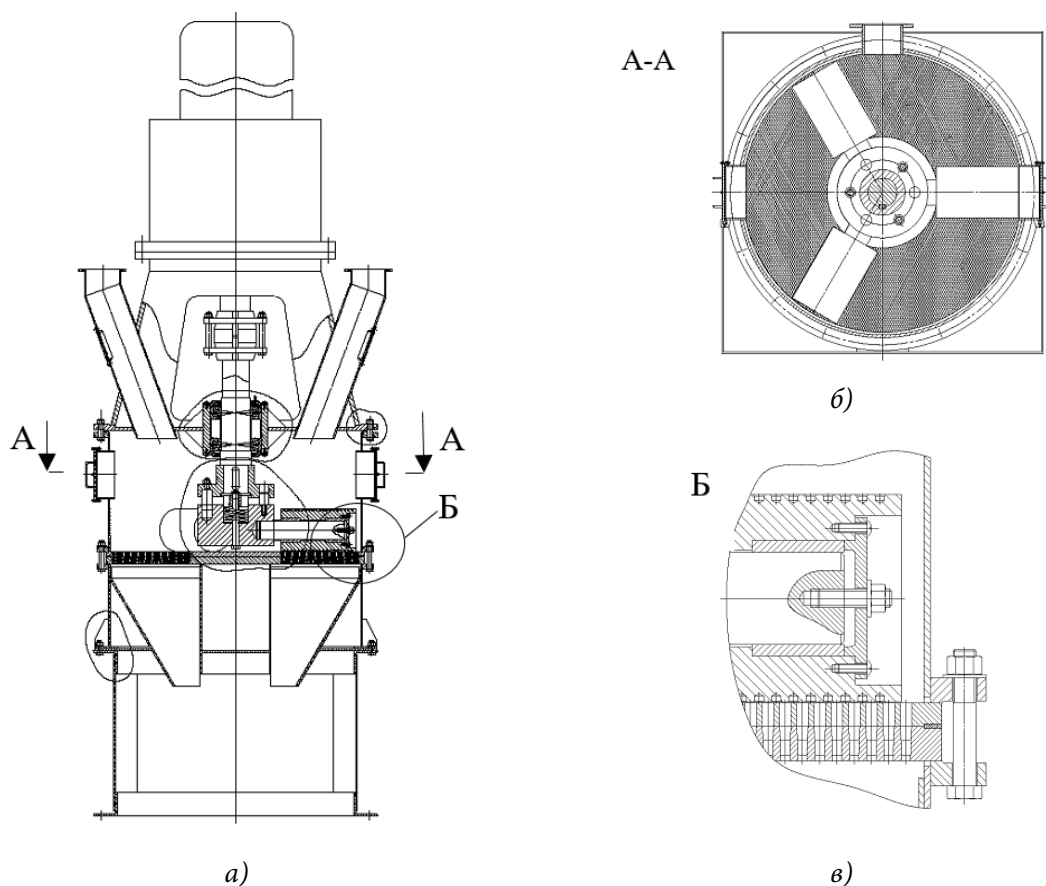


Рис. 7. Схема роторного гранулятора с плоской матрицей: а) общий вид гранулятора; б) узел размещения прокатывающих роликов над матрицей; в) конструкция крепления плоской матрицы в корпусе

Длина получаемой гранулы определяется длиной выходной части формирующего канала. Полученные гранулы выходят с внешней стороны матрицы, ссыпаются по наклонному лотку в бункер ленточного транспортера, подающего их на упаковку.



Выводы

Предложено описание механизма гранулирования ПД с кизельгуром в цилиндрикоконическом канале плоской матрицы при воздействии на материал прессующего вала.

Для плоской матрицы построены эпюры распределения давления в канале переменного сечения.

Установлено, что прессовка из смеси 4 (см. табл.3) имеет максимальную прочность при изменении конечной влажности в пределах 9–11% после сушки. Таким образом, композиция связующего из лигносульфаната и раствора сахара (или мелассы) обеспечивает высокие прочностные характеристики прессовок.

Выявлено, что оптимальным является значение плотности $\rho_{\text{пр}} = 1000 \text{ кг/м}^3$, которое соответствует изменению предела прочности на раскалывание в диапазоне 0,2–0,8 МПа, достигаемом при удельном давлении 80 МПа и влажности 7–10%.

На основе результатов экспериментальных исследований разработана конструкция роторного гранулятора с плоской матрицей с цилиндрикоконическими каналами.

Предложена экологически безопасная схема переработки сырой ПД и кизельгура с использованием гранулятора с плоской матрицей и новыми типами транспортирующих устройств. Разработанная схема утилизации отходов пивоварения позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Финансирование

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Список источников

1. Батищева Н.В. Инновационные способы утилизации пивной дробины. Научное обозрение. Технические науки, 2016, (6), 10–14. URL: <https://science-engineering.ru/ru/article/view?id=1121> (дата обращения: 10.03.2026).
2. Чохатариди Г.Н., Кабулов В.Ю., Доева И.Г. Качество мяса свиней при использовании пивной дробины в их рационах. Все о мясе, 2007, (2), 38–39.
3. Mukasafari M.A., Ambula M.K., Karege C., King'ori A.M. Effects of substituting sow and weaner meal with brewers' spent grains on the performance of growing pigs in Rwanda. Trop. Anim. Health Prod., 2018, 50, 393–398.
4. Aliyu S., Bala M. Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. Afr. J. Biotechnol., 2011, 10, 324–331.
5. Кузнецов В.М. Кормовые средства в рационах крупного рогатого скота Сахалинской области: монография. Сахалинский научно-исследовательский институт сельского хозяйства. Чебоксары: Среда, 2022, 300 с.
6. Молоканова Л.В., Овчаренко С.Р., Пугачева И.Н. Отработанный кизельгур – перспективный почвоулучшитель. Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2022. Сборник научных статей Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 80-летию со дня рождения профессора Ф.Ф. Ниязи, 2022, С. 127–130. DOI: 10.47581/2022/Xt-01/Molokanova-Ovcharenko.01.



7. Руденко Е.Ю., Падерова К.М., Антропова Е.Д., Зипаев Д.В. Возможности использования отработанного кизельгура. *Пищевая промышленность*, 2011, (1), 62-64.
8. Назаров В.И., Бичев М.А. Разработка процессов утилизации отходов пивоварения с получением гранулированного продукта. *Пиво и напитки*, 2011, (3), 32-35.
9. Брагинiec С.В., Бахчевников О.Н., Деев К.А. Влияние различных параметров на процесс гранулирования растительного сырья и качество гранул (обзор). *Аграрная наука Евро-Северо-Востока*, 2023, 24(1), 30-45. DOI: 10.30766/2072-9081.2023.24.1.30-45.
10. Arranz J.I., Sepúlveda F.J., Montero I., Romero P., Miranda M.T. Feasibility Analysis of Brewers' Spent Grain for Energy Use: Waste and Experimental Pellets. *Appl. Sci.*, 2021, 11(6), 2740. DOI: 10.3390/app11062740.
11. Назаров В.И., Макаренко Д.А., Булатов И.А. Исследование процесса гранулирования дисперсных отходов на роторных прессах с плоской матрицей. *Вестник МИТХТ*, 2010, 5(6), 13–16.
12. Python: [сайт]. URL: <https://www.python.org/> (дата обращения: 05.02.2026).
13. JetBrains: [сайт]. URL: <https://www.jetbrains.com/> (дата обращения: 05.02.2026).
14. Макаренко Д.А., Назаров В.И. Техника и технология гранулирования многокомпонентных полидисперсных материалов с использованием совмещенных процессов их подготовки: монография. М.: ИНФРА-М, 2023, 297 с.

Поступила в редакцию 01.04.2026

Одобрена после рецензирования 18.05.2026

Принята к опубликованию 01.06.2026



SYNTHESIS, FLUORESCENT, AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF *N*-(2'-AMINOARYL)-SUBSTITUTED 1,2,4-OXADIAZOL-5(4*H*)-ONES

A.A. Shetnev¹, A.S. Konstantinova², A.A. Romanycheva¹, S.V. Baykov¹,
A.M. Silin², P.N. Kalashnikov², S.I. Ivanovskiy², M.K. Korsakov¹

Anton Andreevich Shetnev, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher; Anna Sergeevna Konstantinova, Researcher; Anna Alexandrovna Romanycheva, Researcher; Sergey Valentinovich Baykov, Senior Researcher; Alexander Markovich Silin, Student; Pavel Nikolaevich Kalashnikov, Student; Sergey Alexandrovich Ivanovsky, Senior Researcher; Mikhail Konstantinovich Korsakov, Leading Researcher.

¹Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, 26 Universitetskii Prospekt, Peterhof, 198504, Saint Petersburg, Russia, a.shetnev@spbu.ru

²Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky, 108/1 Republikanskaya str., Yaroslavl, 150066, Yaroslavl Region

Keywords:

oxadiazol-5(4*H*)-one, reduction, tin(II) chloride, antibacterial activity, fluorescence

Abstract. A series of eight new 2'-aminoaryloxadiazol-5(4*H*)-ones has been synthesized via the reduction of the corresponding nitro derivatives with tin(II) chloride. The antibacterial and fluorescent properties of the derivatives have been studied. We obtain the compound with moderate antibacterial activity against a sensitive strain of the Gram-positive bacterium *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 (3-amino-4-(3-(3,4-dichlorophenyl)-5-oxo-1,2,4-oxadiazol-4(5*H*)-yl)benzonitrile, MIC 64 µg/mL. It demonstrates weak fluorescent properties upon irradiation with light at $\lambda = 355$ nm.

For citation:

Shetnev A.A., Konstantinova A.S., Romanycheva A.A., Baykov S.V., Silin A.M., Kalashnikov P.N., Ivanovsky S.I., Korsakov M.K. Synthesis, fluorescent and antibacterial properties of *N*-(2'-aminoaryl)-substituted 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 2. P. 86-92. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7273/view>

Introduction

1,2,4-Oxadiazol-5(4*H*)-ones are an important class of organic compounds. Due to their structural similarity to amide and ester groups and the diversity of their biological properties, they are considered the privileged structures in medicinal chemistry [1]. The antihypertensive agent azilsartan and the antidiabetic drug aleniglipron, currently in Phase 2 clinical trials, are based on the 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-one core [2].

The investigation of these compounds as antibacterial [3], antiviral [4], anti-inflammatory, and neuroactive [5] agents is of current interest.



1,2,4-Oxadiazol-5(4*H*)-one derivatives can be obtained by a variety of methods. Indeed, the cyclization reactions of amidoximes with C1-electrophilic reagents (CDI, chloroformates, carbodiimides) play a leading role [6–9]. The classical approach involving *O*-acylation followed by cyclodehydration remains the most versatile one. The modern modifications allow those efficient transformations to be made (superbasic systems, microwave irradiation) [10, 11].

In the context of the functionalization reactions of 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones, we have previously proposed a catalytic method for the *N*-arylation of *NH*-acids of the 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-one and 1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-one series via symmetrical and unsymmetrical diaryliodonium salts in the presence of CuI as a catalyst [12]. Furthermore, variants of non-catalytic *N*-arylation of 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones under classical activated aromatic nucleophilic substitution conditions were also investigated [13].

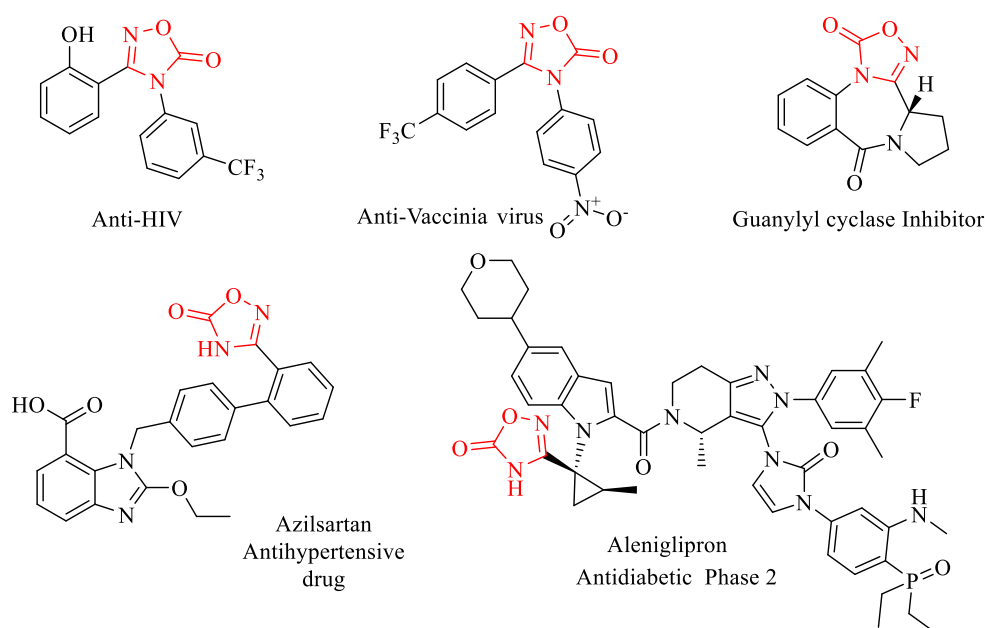


Fig. 1. Examples of biologically active compounds of the 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-one class.

With the purpose of expanding the chemical space of available oxadiazol-5(4*H*)-ones, the present work presents the synthesis of arylamino derivatives and the investigation of their antibacterial and photophysical properties.

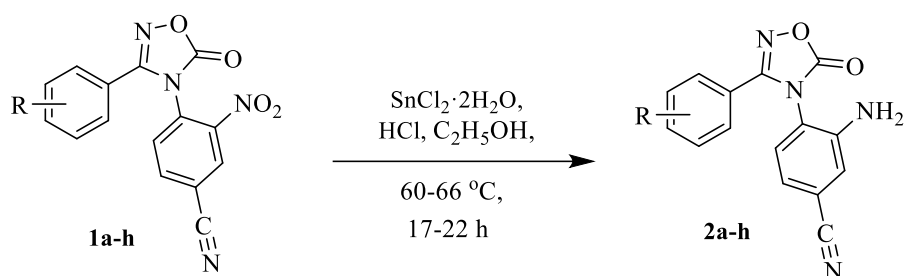
Main body

The reduction of the previously synthesized nitroaryl derivatives of 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones **1** [13] was investigated (Fig. 2). The difficulty is in finding routes for the selective transformation of the nitro group into amino derivatives without destruction of the oxadiazolone ring, which is labile under reductive conditions. The use of catalytic hydrogenation methods with H₂ over 5–10% Pd/C presumably leads to ring opening and the formation of a mixture of linear amidine structures.

At the same time, the use of tin(II) chloride as a reducing agent in a hydrochloric acid–ethanol mixture, according to a method close to that reported in the literature [14, 15], leads to the selective reduction of the nitro group of nitroaryl derivatives of 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones without affecting the heterocyclic core.



The applicability of this approach was demonstrated during the synthesis of eight amino derivatives **2** (Fig. 2).



2a: R = 4-Me, 59%; **2b:** R = 4-MeO, 52%; **2c:** R = 4-Ph, 60%; **2d:** R = 4-F, 63%;
2e: R = 4-Cl, 48%; **2f:** R = 4-*i*-Pr, 54%; **2g:** R = 4-di-Cl, 63%; **2h:** R = 4-F, 3-MeO, 52%.

Fig. 2. Synthesis scheme and yields of *N*-(2'-aminoaryl)-substituted 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones.

The proposed method provided moderate 48–63% yields of high-purity products without additional purification.

Photophysical properties. Fluorescence spectra of seven obtained compounds solutions **2b–2h** were recorded upon irradiation with light at a wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 355\text{ nm}$ (Fig. 3).

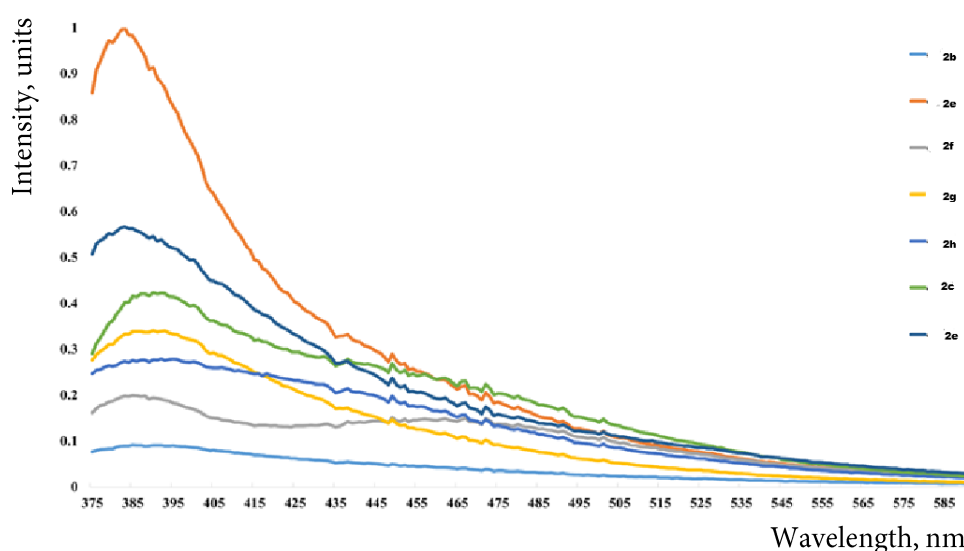


Fig. 3. Fluorescence spectra of methanol solutions of compounds **2b–2h**.

Table 1. Photophysical properties of *N*-(2'-aminoaryl)-substituted 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones upon irradiation at $\lambda_{\text{ex}} = 355\text{ nm}$

ID	R	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$	QY _{em}	τ_{obs}
2b	4-MeO	395	0.88%	0.155
2c	H	394	1.43%	0.114
2d	4-F	394	0.32%	0.107
2d	4-F	460	0.32%	0.144
2e	4-Cl	395	0.11%	0.108
2f	4- <i>i</i> Pr	395	0.41%	0.118
2g	3,4-di-Cl	395	0.56%	0.13
2h	3-F, 3-MeO	393	1.02%	0.165



As a result, all tested compounds exhibited moderate fluorescent properties. The fluorescence quantum yields (QY_{em}) are in the range of 0.11–1.43%. It is typical for compounds with efficient non-radiative processes (e.g., internal conversion, intersystem crossing to the triplet state). The maximum quantum yield is observed for **2c** ($R = H$, 1.43%) and **2h** ($R = 3-F$, 3-OMe, 1.02%). The position of the emission maximum (λ_{em}^{max}) is weakly dependent on the substituent R . For all compounds, except **2d** (second peak at 460 nm), the emission lies in a narrow region of **393–395 nm**. This indicates that the emission likely originates from the same chromophore fragment (1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-one conjugated with the arylamino group). In the ground state and in the excited singlet state, substituents in the *para*- or *meta* positions of the aryl ring do not cause a significant solvatochromic or inductive shift. Compound **2d** exhibits two emission peaks with the same quantum yield (0.32%) and a wavelength of 394 nm characteristic of all studied compounds, as well as a bathochromically shifted band at 460 nm. The observed lifetimes (τ_{obs}) are in the nanosecond range (0.1–0.17 ns) and are characteristic of fluorescence with a small Stokes shift and a high rate of non-radiative deactivation ($k_{nr} \gg k_r$). The longest τ_{obs} is observed for compound **2h** (3-F, 4-OMe 0.165 ns), which also has an increased QY_{em} ; it is explained by suppression of amino group rotation by the meta substituent. The shortest τ_{obs} is observed for **2e** (Cl, 0.108 ns) with a minimum Φ_{em} ; it is associated with the presence of a heavy chlorine atom that enhances spin-orbit coupling.

Antibacterial activity. The obtained series was tested for antibacterial activity by the double serial dilution method using turbidimetric monitoring of microbial growth [16]. As test organisms, a relevant strain of Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 and *Escherichia coli* C1 as a representative of Gram-negative microorganisms were selected. Based on the obtained data on the determination of the minimum inhibitory concentration (MIC) for the series of *N*-(2'-aminoaryl)-substituted 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones, there is an absence of a broad spectrum of action. Most of the tested compounds (**2a–2f**, **2h**) did not show antibacterial activity either against Gram-positive *S. aureus* ATCC-25923 or against Gram-negative *E. coli* C1 up to the maximum tested concentration of 256 $\mu\text{g/mL}$. Only one compound – **2g** (with a 3,4-dichlorophenyl substituent) – showed measurable activity against *S. aureus* (MIC = 64 $\mu\text{g/mL}$); it is classified as moderate or weak growth inhibition. Against *E. coli*, this compound was also inactive (MIC > 256 $\mu\text{g/mL}$). All the compounds in the series did not inhibited the growth of *E. coli* C1 in the tested concentration range. It may indicate low permeability of the compounds through the outer membrane of Gram-negative bacteria.

Experimental part

Commercially available reagents from Maclin, Arcos, and Khimmed were used in this work. Thin-layer chromatography was performed on Sorbfil PTSKh-P-V-UV plates, eluent: toluene : acetone : petroleum ether, 60:100:100.

Melting points were measured using a Reach Devices RD-MP melting point apparatus (manufacturer: China). ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Varian 400 Unity Plus spectrometer (manufacturer: USA), solvent: DMSO- d_6 . The signals of residual solvent protons were used as a reference for chemical shifts in ^1H NMR (δH 2.50 ppm) or ^{13}C NMR (δC 39.5 ppm);



tetramethylsilane was used as a marker. Signal multiplicities: s – singlet, d – doublet, t – triplet, dd – doublet of doublets, td – triplet of doublets, m – multiplet. High-resolution mass spectra were recorded on a Bruker Daltonics MicrOTOF-II instrument (manufacturer: USA), ionization method – electrospray ionization (ESI), ionization source temperature – 180 °C, eluent – methanol. The starting compounds **1a–h** were obtained according to the procedure described in [13].

Procedure for the preparation of *N*-(2'-aminoaryl)-substituted derivatives **2a, c–g.**

In a conical flask, *N*-(2'-nitroaryl) derivative **1** (300 mg, 1 equiv.) and ethanol (3 mL) were mixed at room temperature. Then, a solution of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.5 equiv.) in concentrated HCl (0.80 mL) was added portionwise to the suspension under cooling in a water bath. After that, the reaction mixture was stirred under cooling in a water bath for 10–15 min. The reaction mixture was then heated to 60–66 °C and maintained at this temperature for 17–22 h. Further, the reaction mixture was cooled to room temperature. The reaction mixture was stirred for 2.0–2.5 h at 20–25 °C. The precipitated solid was filtered off and washed on the filter with ethanol three times with 0.5 mL each. After that, the precipitate was washed with water (2×2 mL), each time thoroughly stirring the precipitate on the filter. The precipitate was dried at 50 °C in a drying oven at atmospheric pressure. In the case of compound **2f**, the product was recrystallized from ethanol.

3-Amino-4-(5-oxo-3-(*p*-tolyl)-1,2,4-oxadiazol-4(5*H*)-yl)benzonitrile (2a**).** Yield is 0.16 g (59 %), light-beige powder, T_{melt}. 225–227 °C. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 2.30 s (3H, CH_3), 6.30 s (2H, NH_2), 6.89 d (1H, Ar, J 8.1 Hz), 7.10 s (1H, Ar), 7.28 qv (4H, Ar, J 7.9 Hz), 7.36 d (1H, Ar, J 8.1 Hz). NMR spectrum ^{13}C , δ , ppm: 21.64, 114.15, 119.04, 119.30, 120.02, 120.95, 128.16, 130.22, 132.16, 142.70, 147.71, 158.20, 158.44. Mass-spectrum, m/z : 293.1031 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2^+$: 293.1033).

3-Amino-4-(3-(4-methoxyphenyl)-5-oxo-1,2,4-oxadiazol-4(5*H*)-yl)benzonitrile. Yield is 0.14 g (52 %), pale yellow powder, T_{melt} 155–157 °C. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 3.76 s (3H, CH_3O), 6.26 s (2H, NH_2), 6.90 d (1H, Ar, J 7.9 Hz), 6.99 d (2H, Ar, J 8.2 Hz), 7.12 s (1H, Ar), 7.35 d (3H, Ar, J 7.9 Hz). NMR spectrum ^{13}C , δ , ppm: 56.06, 114.16, 115.18, 115.76, 119.10, 119.30, 120.12, 129.88, 132.19, 147.74, 158.12, 158.26, 162.49. Mass-spectrum, m/z : 309.0985 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3^+$: 309.0982).

3-Amino-4-(5-oxo-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-4(5*H*)-yl)benzonitrile (2c**).** Yield is 0.17 g (63 %), pale yellow powder, T_{melt}. 223–225 °C. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 6.29 s (2H, NH_2), 6.89 d (1H, Ar, J 8.1 Hz), 7.11 s (1H, Ar), 7.37 d (1H, Ar, J 8.1 Hz), 7.41–7.47 m (4H, Ar), 7.52–7.55 m (1H, Ar). NMR spectrum ^{13}C , δ , ppm: 114.19, 119.05, 119.32, 119.91, 123.82, 128.26, 129.66, 132.16, 132.56, 147.71, 158.18, 158.43. Mass spectrum, m/z : 279.0875 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2^+$: 279.0877).

3-Amino-4-(3-(4-fluorophenyl)-5-oxo-1,2,4-oxadiazol-4(5*H*)-yl)benzonitrile (2d**).** Yield is 0.17 g (63 %), pale yellow powder, T_{melt}. 236–238 °C. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 6.27 s (2H, NH_2), 6.91 d (1H, Ar, J 8.1 Hz), 7.11 s (1H, Ar), 7.33 t (2H, Ar, J 8.9 Hz), 7.39 d (1H, Ar, J 8.1 Hz), 7.46–7.49 m (2H, Ar). NMR spectrum ^{13}C , δ , ppm: 114.27, 116.92, 117.15, 119.08 d (J 5.7 Hz), 119.39, 119.67, 120.35, 130.99 d (J 9.2 Hz), 132.16, 147.66, 157.70, 158.11, 163.38, 165.87. Mass-spectrum, m/z : 297.0781 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{FN}_4\text{O}_2^+$: 297.0782).

**3-Amino-4-(3-(4-chlorophenyl)-5-oxo-1,2,4-oxadiazol-4(5H)-yl)benzonitrile (2e).**

Yield is 0.13 g (48 %), pale yellow powder, Tmelt. 204–206 °C. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 6.27 (2H, NH_2), 6.91 d (1H, Ar, J 8.1 Hz), 7.10 s (1H, Ar), 7.38–7.43 m (3H, Ar), 7.55 d (2H, Ar, J 8.2 Hz). NMR spectrum ^{13}C , δ , ppm: 114.29, 119.10 d (J 7.6 Hz), 119.41, 119.58, 122.67, 129.96, 130.10, 132.12, 137.57, 147.57 d (J 6.7 Hz), 157.65, 158.07. Mass-spectrum, m/z : 313.0490 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClN}_4\text{O}_2^+$: 313.0487).

3-Amino-4-(3-(4-isopropylphenyl)-5-oxo-1,2,4-oxadiazol-4(5H)-yl)benzonitrile (2f).

Yield is 0.12 g (54 %), pale yellow powder, Tmelt. 186–188 °C. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 1.15 s (3H, CH_3), 1.17 s (3H, CH_3), 2.89 p (pentet) (1H, CH, J 6.9 Hz), 6.28 s (2H, NH_2), 6.90 dd (1H, Ar, J 8.1, 1.4 Hz), 7.12 s (1H, Ar), 7.31–7.38 m (5H, Ar). NMR spectrum ^{13}C , δ , ppm: 24.06 d (J 4.7 Hz), 33.99, 114.22, 119.09, 119.31, 120.08, 121.30, 127.68, 128.18, 132.20, 147.73, 153.24, 158.27. Mass-spectrum, m/z : 321.1349 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2^+$: 321.1346).

3-Amino-4-(3-(4-dichlorophenyl)-5-oxo-1,2,4-oxadiazol-4(5H)-yl)benzonitrile (2g).

Yield is 0.17 g (63 %), pale yellow powder, Tmelt. 278–280 °C (decomp.). NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 6.29 s (2H, NH_2), 6.95 (1H, Ar, J 8.1 Hz), 7.12 s (1H, Ar), 7.35 d (1H, Ar, J 8.5 Hz), 7.44 d (1H, Ar, J 8.0 Hz), 7.65 s (1H, Ar), 7.77 d (1H, Ar, J 8.4 Hz). NMR spectrum ^{13}C , δ , ppm: 114.45, 118.99, 119.26, 119.49, 124.23, 128.40, 130.14, 132.12, 132.25, 132.54, 135.74, 147.57, 156.70, 157.94. Mass-spectrum, m/z : 347.0099 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2^+$: 347.0097).

3-Amino-4-(3-(3-fluoro-4-methoxyphenyl)-5-oxo-1,2,4-oxadiazol-4(5H)-yl)benzonitrile (2h).

Yield is 0.14 g (52 %), pale yellow powder, Tmelt. 223–225 °C. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 3.85 s (3H, CH_3O), 6.30 s (2H, NH_2), 6.93 d (1H, Ar, J 8.1 Hz), 7.13 s (1H, Ar), 7.17 d (1H, Ar, J 8.8 Hz), 7.24–7.28 m (2H, Ar), 7.40 d (1H, Ar, J 8.1 Hz). NMR-spectrum ^{13}C , δ , ppm: 56.91, 114.33, 115.01, 115.54, 115.83–115.90 m, 119.05, 119.29 d (18.3 Hz), 119.80, 125.52, 132.20, 147.72, 150.33, 150.68 d (J 10.0 Hz), 152.78, 157.24, 158.15. Mass-spectrum, m/z : 327.0886 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ (calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FN}_4\text{O}_3^+$: 327.0888).

Conclusion

A procedure has been developed for the synthesis of *N*-(2'-aminoaryl)-substituted 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones from the corresponding nitro derivatives, providing 48–63% yields of the target products. The obtained *N*-(2'-aminoaryl)-substituted 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-ones, upon excitation with light at a wavelength of 355 nm, exhibited properties of weak fluorophores ($\text{QY}_{\text{em}} < 1.5\%$ и $\tau < 0.2$ ns) and may be considered as potential labile fluorescent labels. Compound **2d** warrants separate theoretical calculations to explain the dual emission in its spectrum. Compound **2g** showed antimicrobial activity against a sensitive strain of *S. aureus* (MIC 64 $\mu\text{g/mL}$) and may be considered as a starting compound for the development of a new antibacterial chemotype based on *N*-aryl 1,2,4-oxadiazol-5(4*H*)-one derivatives.

Funding

The study was conducted with the support of St. Petersburg State University Grant No. 126022017742-6.



References

1. Pace A., Pierro P. The new era of 1,2,4-oxadiazoles. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7(21), 4337. DOI: 10.1039/b908937c
2. Mao T., Meng Q., Zhang H., Zhang J.J., Shi S., Guan Z., Jiang X., Zhang F., Lei H., Lin X. 760-P: Discovery of GSK-1290, a Highly Potent, Orally Available, Novel Small Molecule GLP-1 Receptor Agonist. *Diabetes*, 2023, 72, 760-P. DOI: 10.2337/db23-760-P
3. Ohmoto K., Okuma M., Yamamoto T., Kijima H., Sekioka T., Kitagawa K., Yamamoto S., Tanaka K., Kawabata K., Sakata A., Imawaka H., Nakai H., Toda M. Design and Synthesis of New Orally Active Inhibitors of Human Neutrophil Elastase. *Bioorg. Med. Chem.*, 2001, 9, 1307–1323. DOI: 10.1016/s0968-0896(01)00007-4
4. Semenov A. V., Baykov S. V., Soldatova N. S., Geyl K. K., Shetnev A. A., Boyarskiy V. P., Postnikov P. S. Expanding the antiviral arsenal: N-arylated 1, 2, 4-oxadiazol-5 (4H)-ones show high activity against orthopoxviruses. *Europ. J. Med. Chem.*, 2025, 118124. DOI: 10.1016/j.ejmech.2025.118124
5. Kumar R., Yadav R. K., Mazumder A., Salahuddin, Kukreti N., Singh H., Khan F., Singh S. K. Insights into adopted synthetic approaches for 1,2,4-oxadiazoles: A review. *Synth. Commun.*, 2023, 53(21), 1761–1783. DOI: 10.1080/00397911.2023.2256008
6. Deegan T. L., Nitz T. J., Cebzanov D., Pufko D. E., Porco J. A. Jr. Parallel synthesis of 1,2,4-oxadiazoles using CDI activation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1999, 9(2), 209–212. DOI: 10.1016/s0960-894x(98)00712-4
7. Ispikoudi M., Litinas K.E., Fylaktakidou K.C. A Convenient Synthesis of 5-Amino-Substituted 1,2,4-Oxadiazole Derivatives via Reactions of Amidoximes with Carbodiimides. *Heterocycles*, 2008, 75(6), 1321–1328. DOI: 10.3987/com-08-11340
8. Neves Filho R. A. W., Bezerra N. M. M., Guedes J. M., Srivastava R. M. An easy synthesis of 3,5-disubstituted 1,2,4-oxadiazoles from carboxylic acids and arylamidoximes mediated by ethyl chloroformate. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, 20(7), 1365–1369. DOI: 10.1590/s0103-50532009000700023
9. Phakhodee W., Duangkamol C., Wiriya, N., Pattarawarapan M. A convenient one-pot synthesis of N-substituted amidoximes and their application toward 1,2,4-oxadiazol-5-ones. *RSC Adv.*, 2018, 8(67), 38281–38288. DOI: 10.1039/c8ra08207c
10. Porcheddu A., Cadoni R., De Luca L. A fast and efficient one-pot microwave assisted synthesis of variously di-substituted 1,2,4-oxadiazoles. *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9(21), 7539. DOI: 10.1039/c1ob06055d
11. Baykov S.V., Sharonova T., Osipyan A. T., Rozhkov S.S., Shetnev A.A., Smirnov A. V. A convenient and mild method for 1,2,4-oxadiazole preparation: cyclodehydration of O-acylamidoximes in the superbase system MOH/DMSO. *Tetrahedron Lett.*, 2016, 57(26), 2898–2900. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.05.071
12. Soldatova N., Semenov A., Geyl K., Baykov S., Shetnev A., Konstantinova A., Korsakov M., Yusubov M., Postnikov P. Copper-Catalyzed Selective N-Arylation of Oxadiazolones by Diaryliodonium Salts. *Adv. Synth. Catal.*, 2021, 363, 1–12. DOI: 10.1002/adsc.202100426
13. Konstantinova A.S., Shetnev A.A., Volobueva A.S., Korsakov M.K. N-Arylation of 1,2,4- and 1,3,4-Oxadiazolones under Activated Aromatic Nucleophilic Substitution Conditions. *Russ. J. Org. Chem.*, 2023, 59, 1874–1883. DOI: 10.1134/S1070428023110052
14. Shinichi Y., Yamazaki S. A DFT Study of Reduction of Nitrobenzene to Aniline with SnCl₂ and Hydrochloric Acid. *J. Phys Org Chem.*, 2016, 29(7), 361–367. DOI: 10.1002/poc.3543
15. Bellamy F.D., Ou K. Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Stannous Chloride in Non Acidic and Non Aqueous Medium. *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25(8), 839–842. DOI: 10.1016/s0040-4039(01)80041-1.
16. Gasilina, O.A., Romanycheva, A.A., Shetnev, A.A. Korsakov M.K. Synthesis, Antibacterial, and Antimonooxidase Activity of 4-(2-Methyl-1,3-oxazol-5-yl)benzenesulfonamide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2023, 93, 2749–2755. DOI: 10.1134/S1070363223110038

Received 29.04.2026

Approved after reviewing 04.06.2026

Accepted 08.06.2026



SYNTHESIS OF IMIDES OF 4,6-DIPHENYL-3,4-DIHYDRO-2H-THIOPYRAN-2,3-DICARBOXYLIC ACID

M.V. Starostin¹, A.V. Malinina¹, D.S. Karpov¹, K.L. Ovchinnikov¹,
A.S. Aldoshin², A.V. Kolobov^{1,3}

Mikhail Vitalievich Starostin, Assistant, Alyona Vladimirovna Malinina, Master Student, Dmitry Sergeevich Karpov, Master Student, Konstantin Lvovich Ovchinnikov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Alexander Sergeevich Aldoshin, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Alexey Vladislavovich Kolobov, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; starostinmv@ystu.ru

²Lomonosov Moscow State University, 119991, Russia, Moscow, 1, bld. 3., Leninskie Gory

³ITMO University, Russia, 197101 St. Petersburg, Kronverksky pr., 49, building A.

Keywords:
2H-thiopyrans,
maleimides,
anhydrides,
anilines

Abstract. A new approach to the synthesis of imides of vicinal thiopyrandicarboxylic acids, based on the construction of the imide fragment via acylation of anilines with 4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid anhydride, has been developed. The proposed method successfully enhances known approaches associated with the formation of the thiopyran ring.

For citation:

Starostin M.V., Malinina A.V., Karpov D.S., Ovchinnikov K.L., Aldoshin A.S., Kolobov A.V. Synthesis of imides of 4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 2. P. 93-101. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7273/view>

Introduction

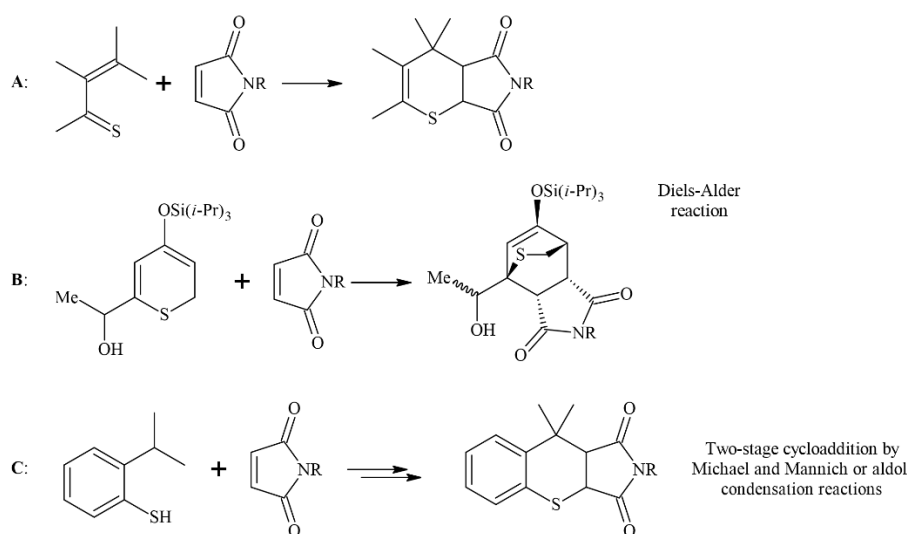
The development of methods for the targeted synthesis and the study of the properties of heterocyclic compounds are the key directions of modern organic chemistry. Thiopyran derivatives serve as a striking example of such systems, as they possess a wide range of biological activities [1]. In addition to pharmaceutical applications, these compounds are in demand in the production of innovative materials: electrodes, dyes, fluorescent additives, and organic semiconductors [2]. Indeed, cyclic imides are widely sought after in medicinal chemistry, agrochemistry, and catalysis [3]. In this context, the development of efficient methods for the synthesis of imides of vicinal thiopyrandicarboxylic acids is of significant theoretical and applied importance.

Two main approaches to the synthesis of the heterocyclic structures under consideration are described in the literature [4]. The first method is based on the addition of maleimides to sulfur-containing substrates via the Diels–Alder reaction. In this approach, α,β -unsaturated thiocarbonyl compounds (Scheme 1, A) [5–13] or 2H-thiopyrans (Scheme 1, B) [14] are mainly used as dienes. The second method involves the sequential cycloaddition of thiophenols or thiophenolates to maleimides, proceeding as a cascade of Michael and Mannich reactions or aldol condensation (Scheme 1, C) [15–19].

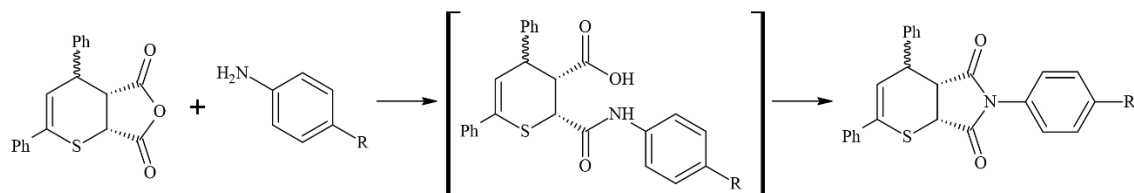


Thus, the most known methods for the synthesis of imides of 2*H*-thiopyrandicarboxylic acids are based on the cycloaddition of maleimides to various sulfur-containing substrates. At the same time, approaches to the preparation of thiopyran ring heterocycles based on the construction of the imide fragment itself are practically unknown. In this regard, the present work is devoted to the development of a new method for the synthesis of *N*-arylimides of 2*H*-thiopyrandicarboxylic acids based on the acylation of anilines with 4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid anhydride followed by intramolecular cyclization of the obtained intermediates (Scheme 1).

Previous works:



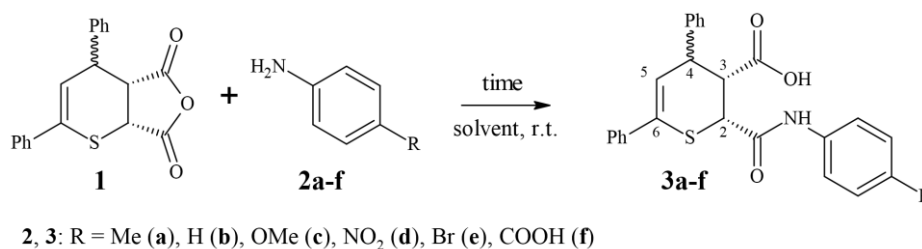
This work:



Scheme 1

Main body

At the first stage of the work, we studied the acylation of a series of anilines **2a–f** with anhydride **1**, leading to the formation of the corresponding (2*R**,3*R**)-2-(arylcarbonyl)-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carboxylic acids **3a–f** (Scheme 2). Anhydride **1** was synthesized via the hetero-Diels–Alder reaction of (*E*)-1,3-diphenylprop-2-ene-1-thione with maleic anhydride [7].



Scheme 2



Using the reaction of anhydride **1** with *p*-toluidine **2a** as an example, we showed that for acylation of sufficiently nucleophilic substrates, the nature of the solvent does not significantly affect the reaction time or the yield of the target product (Table 1, experiments 1–3). Thus, in nonpolar toluene and dichloromethane, as well as in polar acetic acid, the processes were completed within 30 minutes, affording amic acid **3a** in 73–79% yield. The reaction also proceeded efficiently using aniline **2b**, *p*-methoxyaniline **2c**, and *p*-bromoaniline **2e** in dichloromethane: the target amic acids **3b,c,e** were obtained in 61–78% yield within 10–40 minutes at room temperature (Table 1, experiments 4, 5, 8).

On the other hand, upon switching to weakly nucleophilic *p*-nitroaniline **2d** and *p*-aminobenzoic acid **2f**, the acylation rate decreased significantly. In particular, when the reaction with *p*-nitroaniline **2d** was conducted in CH₂Cl₂ solution at room temperature for 30 days, the target amic acid **3d** was isolated in only 26% yield with incomplete conversion of the starting reagents (Table 1, experiment 6). However, replacing dichloromethane with glacial acetic acid made it possible to substantially reduce the reaction time (by more than 90 times) and increase the product yield to 57% (Table 1, experiment 7). Using analogous conditions for *p*-aminobenzoic acid **2f** afforded the corresponding amic acid **3f** in 86% yield (Table 1, experiment 8).

Table 1. Synthesis conditions for (2*R**,3*R**)-2-(arylcabamoyl)-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-3-carboxylic acids **3a–f** from anhydride **1**

Experiment	Product code	R	Solvent	Reaction time ¹ , min	Yield is 3 , %.
1	3a	Me	PhMe	30	79
2			CH ₂ Cl ₂	30	75
3			AcOH	20	73
4	3b	H	CH ₂ Cl ₂	40	72
5	3c	OMe	CH ₂ Cl ₂	10	61
6	3d	NO ₂	CH ₂ Cl ₂	43200 ²	26
7			AcOH	1020 ²	57
8	3e	Br	CH ₂ Cl ₂	30	78
9	3f	COOH	AcOH	7200	86

¹The reaction time until complete conversion of the starting anhydride **1** (except for **3d**) was determined by TLC monitoring. Samples were taken every 10 min.

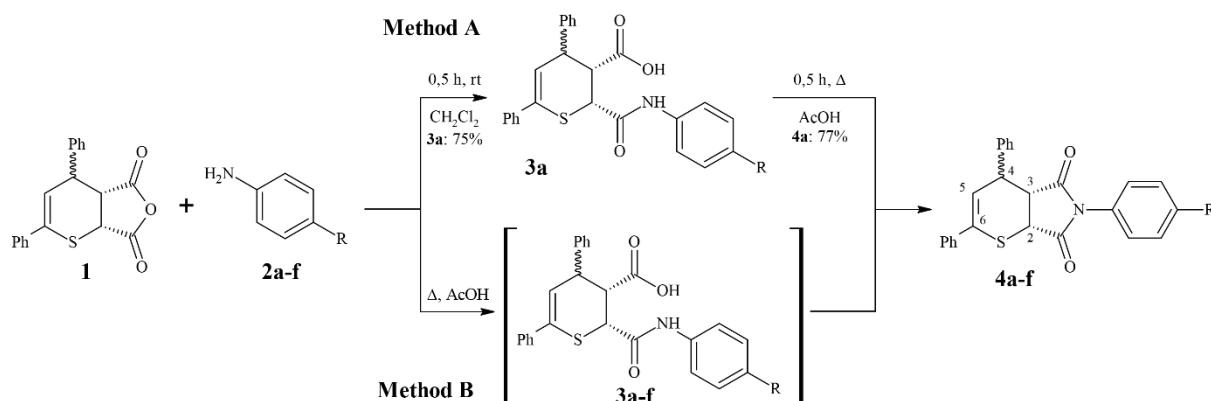
²The precipitate of amic acid **3d** was filtered off at incomplete conversion of **1**.

The physicochemical characteristics of products **3a** and **3b** are similar to those obtained previously [20]. The structure of amic acids **3c–f** was confirmed by a combination of ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and high-resolution mass spectrometry (HRMS). Moreover, HPLC analysis of the reaction mixtures did not reveal the presence of any other by-products. This fact allows us to assert that, under the conditions studied, the reaction proceeds strictly regioselectively to form exclusively one regioisomer containing the carbamoyl group at the C(2) position.

When amic acids **3** are heated to reflux in glacial acetic acid, they undergo intramolecular cyclization to form *N*-arylimides of 2*H*-thiopyrandicarboxylic acids **4** (Scheme 3). Thus, imide **4a** was obtained from amic acid **3a** in 77% yield (Scheme 3, Method A). Furthermore, it seemed promising to synthesize the target imides as a *one-pot* process without isolation of the



intermediate amic acids **3** (Scheme 3, Method B). Therefore, by heating anhydride **1** with anilines **2a–f** in acetic acid for 0.5–5 h, the target imides **4a–f** were obtained in 40–65% yield over two steps (Table 2). The one-pot Method B provided a higher yield of product **4a** (65%) compared to two-step Method A (58% over two steps), while the purity of the target compound obtained by both methods proved to be comparable.



2, 3, 4: R = Me (**a**), H (**b**), OMe (**c**), NO₂ (**d**), Br (**e**), COOH (**f**)

According to Table 2, the reaction time depends significantly on the nature of the substituent R in the aromatic ring. Electron-donating substituents, as expected, increase the nucleophilicity of the nitrogen atom of the amide group, thereby accelerating the intramolecular acylation process. Electron-withdrawing groups, in contrast, reduce the nucleophilicity of the amide center and, as a consequence, lead to a decrease in the cyclization rate.

Table 2. Synthesis conditions for (4aR*,7aR*)-2,4-diphenyl-6-aryl-4a,7a-dihydrothiopyrano[2,3-c]pyrrole-5,7(4H,6H)-diones **4a–f** from anhydride **1** according to method B

Experiment	Product code	R	Reaction time, min	Yield is 4 , %.
1	4a	Me	60	65
2	4b	H	120	62
3	4c	OMe	30	61
4	4d	NO ₂	300	45 ¹
5	4e	Br	120	61
6	4f	COOH	300	40 ¹

¹The precipitate of imides **4d,f** was filtered off at incomplete conversion of **1**.

The physicochemical characteristics of compounds **4a–d** are similar to those described in the literature [7, 21]. In the cited sources, **4a–d** were obtained via the hetero-Diels–Alder reaction of (2E)-1,3-diphenylprop-2-ene-1-thione with the corresponding maleimides. The yields of **4a–d** under those conditions were 34–69%, which is comparable to our results. The structure of the newly synthesized imides **4e,f** was also confirmed by a combination of ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and high-resolution mass spectrometry (HRMS).

The main advantage of the developed method is the possibility of facile structural variation of the acylation products. This distinguishes it favorably from traditional approaches based on maleimides. This feature is of key importance for generating combinatorial libraries



intended for high-throughput screening in the search for new biologically active substances. At the same time, the yield and purity of the target heterocycles remain consistently high.

Thus, a new approach has been developed for the synthesis of (4aR*,7aR*)-2,4-diphenyl-6-aryl-4a,7a-dihydrothiopyrano[2,3-c]pyrrole-5,7(4H,6H)-diones **4a–f**, based on the regioselective acylation of a series of anilines **2a–f** with anhydride **1** followed by intramolecular cyclization of the resulting intermediates. Two alternative methods for implementing this approach are proposed: a classical two-step method (with isolation of the intermediate amic acids **3**) and a *one-pot* process without their isolation. As a result, *one-pot* method is more efficient and provides higher overall yields of the target heterocycles. The electronic nature of the substituent in the aromatic ring of the aniline has a decisive influence on the reaction rate at both stages of the process: electron-donating groups significantly accelerate both the intermolecular acylation of the anhydride and the subsequent intramolecular cyclization, whereas electron-withdrawing substituents substantially slow down these processes.

Experimental part

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 instrument at operating frequencies of 400 and 101 MHz, respectively. ¹H and ¹³C chemical shifts are given relative to the residual solvent signal ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ and $\delta_{\text{C}} = 39.52$ ppm for solutions in DMSO-*d*₆). High-resolution mass spectra were recorded on an Orbitrap QExactive Plus instrument (Thermo Scientific) under electrospray ionization conditions. Ion source parameters: drying gas pressure is 12, nebulizing gas and curtain gas flow rates are 4 and 1 arbitrary units, desolvation line temperature is 320 °C, needle voltage is 3.8 kV in positive ion detection mode and 3.2 kV in negative ion detection mode, S-lens RF voltage is 55 arb. units. Mass spectra were recorded in the *m/z* range of 100–2500 Da at a spectral resolution of 70,000. Thin-layer chromatography (TLC) was performed on Sorbfil PTSKh-P-V-UV plates (eluent: petroleum ether – ethyl acetate (1:1)). Melting points were determined on an Electrothermal IA 9300 Series apparatus. HPLC was performed on a Shimadzu Prominence LC-20A chromatograph with a photometric detector, λ_{max} 210 and 254 nm, Phenomenex Luna C18(2) column, 5 μm , 4.6 $\times$ 250 mm. Reagents and solvents (ECOS-1, Aldrich, Acros) are commercially available and were used without further purification. The synthesis method and physicochemical characteristics of compound **1** are described in [7].

General procedure for the synthesis of amic acids 3a–f. To a stirred solution of 1.00 g (3.1 mmol) of anhydride **1** in 6 mL of CH₂Cl₂ (AcOH for the synthesis of **3d,f**) at room temperature was added a solution of 3.4 mmol of the corresponding aniline **2a–f** in 4 mL of CH₂Cl₂ (AcOH for the synthesis of **3d,f**). The reaction mixture was stirred until the reaction was complete (monitored by TLC). The precipitated solid was filtered off, washed on the filter with cold CH₂Cl₂, and dried in vacuo.

(2R*,3R*)-2-[(4-Methoxyphenyl)carbamoyl]-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-3-carboxylic acid (3c). Yield is 0.84 g (61%), white powder, T_{melt.} = 166–168 °C. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ , ppm., *J*/Hz): 3.72 (s, 3H, OMe), 3.78 (dd, 1H, C(3)H, *J*₁ = 5.6, *J*₂ = 2.9), 4.17 (dd, 1H, C(4)H, *J* = 5.7, 2.6), 4.87 (d, 1H, C(2)H, *J* = 2.8), 6.26 (d, 1H, C(5)H, *J* = 2.5), 6.86 – 6.95 (m, 2H, ArH), 7.23 (t, 1H, *J* = 7.3, ArH), 7.30 – 7.38 (m, 3H, ArH), 7.38 – 7.44 (m,



4H, ArH), 7.46 – 7.51 (m, 2H, ArH), 7.56 – 7.62 (m, 2H, ArH), 10.20 (s, 1H, NH), 11.83 (s, 1H, COOH). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm.): 44.30, 45.73, 50.58, 55.22, 113.96, 120.40, 121.11, 125.88, 126.60, 128.05, 128.25, 128.68, 131.90, 133.64, 139.35, 141.58, 155.51, 166.50, 169.38. Mass-spectrum (ESI), m/z (I_{rel} (%)): found 468.1244 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (93), calculated for $[\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NNaO}_4\text{S}]^+$ 468.1240.

(2R*,3R*)-2-[(4-Nitrophenyl)carbamoyl]-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-3-carboxylic acid (3d). Yield is 0.86 g (53 %), white powder, Tmelt. = 185-187 °C. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm., J/Hz): 3.88 (dd, 1H, C(3)H, $J = 5.6, 2.9$), 4.20 (dd, 1H, C(4)H, $J_1 = 5.5, J_2 = 2.6$), 5.02 (d, 1H, C(2)H, $J = 2.8$), 6.32 (d, 1H, C(5)H, $J = 2.5$), 7.25 (t, 1H, $J = 7.3$), 7.31 – 7.48 (m, 7 H), 7.57 – 7.64 (m, 2 H), 7.78 – 7.96 (m, 2 H), 8.19 – 8.36 (m, 2 H), 10.98 (s, 1 H, CONH), 11.98 (s, 1 H, COOH). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm.): 44.16, 45.70, 50.92, 119.10, 120.56, 125.12, 126.61, 128.05, 128.33, 128.70, 133.20, 139.22, 141.44, 142.48, 144.97, 168.06, 169.20. Mass-spectrum (ESI), m/z (I_{rel} (%)): found 483.0989 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), calculated for $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}]$ 483.0985.

(2R*,3R*)-2-[(4-Bromophenyl)carbamoyl]-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-3-carboxylic acid (3e). Yield is 0.89 g (58 %), white powder, Tmelt. = 197-198 °C. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm., J/Hz): 3.81 (dd, 1H, C(3)H, $J_1 = 5.6, J_2 = 2.9$), 4.18 (dd, 1H, C(4)H, $J_1 = 5.6, J_2 = 2.6$), 4.92 (d, 1H, C(2)H, $J = 2.9$), 6.28 (d, 1H, C(5)H, $J = 2.5$), 7.19 – 7.28 (m, 1H, ArH), 7.30 – 7.38 (m, 3H, ArH), 7.38 – 7.46 (m, 4H, ArH), 7.47 – 7.54 (m, 2H, ArH), 7.58 (m, 4H, ArH, $J_1 = 7.1, J_2 = 6.1, J_3 = 1.6$), 10.49 (s, 1H, NH), 11.89 (s, 1H, COOH). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm.): 44.22, 45.64, 50.72, 115.26, 120.45, 121.31, 121.41, 125.89, 126.62, 128.06, 128.29, 128.68, 131.70, 133.46, 138.12, 139.28, 141.49, 167.18, 169.26. Mass-spectrum (ESI), m/z (I_{rel} (%)): found 516.0237 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (97), calculated for $[\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BrNNaO}_3\text{S}]$ 516.0239.

(2R*,3R*)-2-[(4-Carboxyphenyl)carbamoyl]-4,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-3-carboxylic acid (3f). Yield is 1.23 g (86 %), white powder, Tmelt. = 207-208 °C. (DMSO- d_6 , δ , ppm., J/Hz): 3.83 (dd, 1H, C(3)H, $J_1 = 5.6, J_2 = 2.9$), 4.18 (dd, 1H, C(4)H, $J_1 = 5.6, J_2 = 2.6$), 4.95 (d, 1H, C(2)H, $J = 2.8$), 6.29 (d, 1H, C(5)H, $J = 2.5$), 7.20 – 7.26 (m, 1H, ArH), 7.30 – 7.38 (m, 3H, ArH), 7.38 – 7.45 (m, 4H, ArH), 7.54 – 7.63 (m, 2H, ArH), 7.68 – 7.75 (m, 2H, ArH), 7.88 – 7.97 (m, 2H), 10.66 (s, 1H, NH), 12.32 (s, 2H, 2COOH). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm.): 44.20, 45.71, 50.87, 118.68, 120.50, 125.48, 125.90, 126.60, 128.05, 128.30, 128.69, 130.52, 133.36, 139.27, 141.50, 142.86, 166.93, 167.54, 169.26. Mass-spectrum (ESI), m/z (I_{rel} (%)): found 482.1034 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), calculated for $[\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NNaO}_5\text{S}]$ 482.1033.

General procedure for the synthesis of imides 4a–f (one-pot method). A mixture of 0.50 g (1.55 mmol) of anhydride **1** and 1.71 mmol of the corresponding aniline **2a–f** in 5 mL of glacial AcOH was heated to reflux until the reaction was complete (monitored by TLC). The reaction mixture was then cooled to room temperature. The precipitated solid was filtered off, washed on the filter with cold AcOH, then with a small amount of cold *i*-PrOH, and dried in vacuo.

(4aR*,7aR*)-2,4-diphenyl-6-(4-bromophenyl)-4a,7a-dihydrothiopyrano[2,3-*c*]pyrrole-5,7(4H,6H)-dione 4e. Yield is 0.45 g (61%), white powder, Tmelt. = 226-228 °C. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm., J/Hz): 3.98 (t, 1H, C(4)H, $J = 5.3$), 4.15 (dd, 1H, C(3)H, $J_1 = 9.0, J_2 = 4.9$), 4.82 (d, 1H, C(2)H, $J = 8.9$), 6.91 – 7.09 (m, 3H), 7.26 – 7.32 (m, 1H), 7.33 – 7.44 (m, 5H),



7.53 – 7.68 (m, 6H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 45.81, 45.86, 51.65, 121.49, 126.64, 126.85, 128.16, 128.42, 128.75, 128.80, 129.17, 131.18, 132.04, 137.81, 137.86, 138.92, 174.19, 174.41. Mass-spectrum (ESI), m/z : found 498.0140 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (73), calculated for $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{BrNNaO}_2\text{S}$ 498.0134.

4-[(4aR*,7aR*)-2,4-diphenyl-5,7-dioxo-4a,5,7,7a-tetrahydrothiopyrano[2,3-c]pyrrol-6(4H)-yl]benzoic acid 4f. Yield is 0.55 g (40%), white powder, T.melt. = 238-240 °C. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm, J/Hz): 3.99 (t, 1H, C(4)H, $J = 5.3$), 4.19 (dd, 1H, C(3)H, $J_1 = 9.0$, $J_2 = 5.0$), 4.84 (d, 1H, C(2)H, $J = 8.9$), 7.02 (d, 1H, C(5)H, $J = 5.5$), 7.14 – 7.22 (m, 2H, ArH), 7.29 (t, 1H, $J = 7.3$, ArH), 7.33 – 7.47 (m, 5H, ArH), 7.61 (dd, 4H, $J_1 = 12.7$, $J_2 = 8.0$, ArH), 7.92 – 8.05 (m, 2H, ArH), 13.13 (s, 1H, COOH). ^{13}C NMR (DMSO - d_6 , δ , ppm): 45.86, 51.69, 126.66, 126.72, 126.86, 128.18, 128.43, 128.81, 129.17, 129.98, 130.65, 135.67, 137.81, 137.87, 138.93, 166.55, 174.20, 174.41. Mass-spectrum (ESI), m/z : found 464.0931 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (100), calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NNaO}_4\text{S}$ 464.0927.

Funding

The NMR analyses were conducted within the framework of a state assignment of Lomonosov Moscow State University, registration number AAAA-A21-121012290046-4.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest in financial or any other sphere.

References

1. **Hegab M.I.**, A review on chemical and biological studies of thiopyran derivatives. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2025, 200(1), 1–11. DOI: 10.1080/10426507.2024.2435939.
2. **Hepworth J.D., Heron B.M.**, Thiopyrans and their Benzo Derivatives in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier, 2008, 727–954. DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00610-6.
3. **Luzzio F.A.**, Imides: medicinal, agricultural, synthetic applications and natural products chemistry, Elsevier, 2019, 468. ISBN: 978-0-12-815675-9.
4. **Charushin V. N., Verbitskiy E. V., Chupakhin O. N., Vorobyeva D. V., Griбанov P. S., Osipov S. N., Ivanov A. V., Martynovskaya S. V., Sagitova E. F., Dyachenko V. D., Dyachenko I. V., Krivokolylsko S. G., Dotsenko V. V., Aksenov A. V., Aksenov D. A., Aksenov N. A., Larin A. A., Fershtat L. L., Muzalevskiy V. M., Nenajdenko V. G., Gulevskaya A. V., Pozharskii A. F., Filatova E. A., Belyaeva K. V., Trofimov B. A., Balova I. A., Danilkina N. A., Govdi A. I., Tikhomirov A. S., Shchekotikhin A. E., Novikov M. S., Rostovskii N. V., Khlebnikov A. F., Klimochkin Yu. N., Leonova M. V., Tkachenko I. M., Mamedov V. A. O., Mamedova V. L., Zhukova N. A., Semenov V. E., Sinyashin O. G., Borshchev O. V., Luponosov Yu. N., Ponomarenko S. A., Fisyuk A. S., Kostyuchenko A. S., Ilkin V. G., Beryozkina T. V., Bakulev V. A., Gazizov A. S., Zagidullin A. A., Karasik A. A., Kukushkin M. E., Beloglazkina E. K., Golantsov N. E., Festa A. A., Voskresenskii L. G., Moshkin V. S., Buev E. M., Sosnovskikh V. Ya., Mironova I. A., Postnikov P. S., Zhdankin V. V., Yusubov M. S. O., Yaremenko I. A., Vil' V. A., Krylov I. B., Terent'ev A. O., Gorbunova Yu. G., Martynov A. G., Tsivadze A. Yu., Stuzhin P. A., Ivanova S. S., Koifman O. I., Burov O. N., Kletskii M. E., Kurbatov S. V., Yarovaya O. I., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Panova M. A., Burgart Ya. V., Saloutin V. I., Sitdikova A. R., Shchegravina E. S., Fedorov A. Yu.**, The chemistry of heterocycles in the 21st century. *Russ. Chem. Rev.*, 2024, 93(7), RCR5125. DOI: 10.59761/RCR5125.



5. **Motoki S., Saito T., Karakasa T., Matsushita T., Furuno E.**, Lewis Acid-Promoted Hetero Diels–Alder Reaction of α,β -Unsaturated Thioketones. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1992, 21, 2943–2948. DOI: 10.1039/P19920002943.
6. **Kang K.-T., Okazaki R., Inamoto N.**, Synthesis and Properties of *o*-Thioquinone Methides Having Ketene Aminal, Ketene Acetal, Ketene Monothioacetal, or Ketene Dithioacetal Group. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1979, 52(12), 3640–3646. DOI: 10.1246/bcsj.52.3640.
7. **Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L.**, A convenient synthesise of 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid derivatives. *Russ. Chem. Bull.*, 2019, 68(3), 606–609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
8. **Stoikov I.I., Antipin I.S., Burilov V.A., Kurbangalieva A.R., Rostovskii N.V., Pankova A.S., Balova I.A., Remizov Yu.O., Pevzner L.M., Petrov M.L., Vasilyev A.V., Averin A.D., Beletskaya I.P., Nenajdenko V.G., Beloglazkina E.K., Gromov S.P., Karlov S.S., Magdesieva T.V., Prishchenko A.A., Popkov S.V., Terent'ev A.O., Tsaplin G.V., Kustova T.P., Kochetova L.B., Magdalinova N.A., Krasnokutskaya E.A., Nyuchev A.V., Kuznetsova Yu.L., Fedorov A.Yu., Egorova A.Yu., Grinev V.S., Sorokin V.V., Ovchinnikov K.L., Kofanov E.R., Kolobov A.V., Rusinov V.L., Zyryanov G.V., Nosov E.V., Bakulev V.A., Belskaya N.P., Berezkina T.V., Obydenov D.L., Sosnovskikh V.Ya., Bakhtin S.G., Baranova O.V., Doroshkevich V.S., Raskildina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S., Dyachenko V.D., Dyachenko I.V., Fisyyuk A.S., Konshin V.V., Dotsenko V.V., Ivleva E.A., Reznikov A.N., Klimochkin Yu.N., Aksenov D.A., Aksenov N.A., Aksenov A.V., Burmistrov V.V., Butov G.M., Novakov I.A., Shikhaliev Kh.S., Stolpovskaya N.V., Medvedev S.M., Kandalintseva N.V., Prosenko O.I., Menshchikova E.B., Golovanov A.A., Khashirova S.Yu.**, Organic Chemistry in Russian Universities. Achievements of Recent Years. *Russ. J. Org. Chem.*, 2024, 60(8), 1361–1584. DOI: 10.1134/S1070428024080013.
9. **Bell A.S., Fishwick C.W.G., Reed J.E.**, Generation and Cycloadditions of 2-(*N*-Acylamino)-1-Thia-1,3-Dienes Part III: Control of Diastereoselectivity Using Homochiral Auxiliaries. *Tetrahedron*, 1998, 54(13), 3219–3234. DOI: 10.1016/S0040-4020(98)00067-2.
10. **Bogdanowicz-Szwed K., Budzowski A.**, Diastereoselective Diels–Alder Reaction of 2-Thienyl and 2-Furyl Substituted 3-Propenethioamides with Electron Deficient Dienophiles. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 2004, 135(1), 97–108. DOI: 10.1007/s00706-003-0089-y.
11. **Deryabina T.G., Demina M.A., Belskaya N.P., Bakulev V.A.**, Reaction of 3-Aryl-2-Cyanothioacrylamides with Dimethyl Acetylenecarboxylate, Methyl Propiolate, and *N*-Phenylmaleimide. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, 54(12), 2880–2889. DOI: 10.1007/s11172-006-0204-4.
12. **Karpov I.D., Ovchinnikov K.L., Kolobov A.V.**, One-Pot Synthesis of 2*H*-Thiopyrans from β -Amino Enones. *Russ. Chem. Bull.*, 2023, 72(5), 1279–1282. DOI: 10.1007/s11172-023-3902-2.
13. **Mayer A., Rumpf N., Meier H.**, Naphthothiete Und Ihre Anwendung in Der Heterocyclen-Synthese. *Liebigs Ann.*, 1995, 1995(12), 2221–2226. DOI: 10.1002/jlac.1995199512308.
14. **Ward D.E., Abaec M.S.**, Intramolecular Diels–Alder Reaction by Self-Assembly of the Components on a Lewis Acid Template. *Org. Lett.*, 2000, 2(24), 3937–3940. DOI: 10.1021/ol0067235.
15. **Zhang H., Gao F., Cao X., Li Y., Xu Y., Weng W., Boulatov R.**, Mechanochromism and Mechanical-Force-Triggered Cross-Linking from a Single Reactive Moiety Incorporated into Polymer Chains. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(9), 3040–3044. DOI: 10.1002/anie.201510171.
16. **Liu Z., Liu T., Lin Q., Bao C., Zhu L.**, Sequential Control over Thiol Click Chemistry by a Reversibly Photoactivated Thiol Mechanism of Spirothiopyran. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(1), 174–178. DOI: 10.1002/anie.201409097.
17. **Zu L., Xie H., Li H., Wang J., Jiang W., Wang W.**, Chiral Amine Thiourea-Promoted Enantioselective Domino Michael–Aldol Reactions between 2-Mercaptobenzaldehydes and Maleimides. *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349(11–12), 1882–1886. DOI: 10.1002/adsc.200700158.
18. **Wu L., Wang Y., Song H., Tang L., Zhou Z., Tang C.**, Organocatalyzed Highly Diastereo- and Enantioselective Tandem Sulfa-Michael–Mannich Reaction of 2-Mercaptoquinoline-3-carbaldehydes with Maleimides. *ChemCatChem*, 2014, 6(2), 649–654. DOI: 10.1002/cctc.201300993.



19. **Abadleh M.M., Zahra J.A., Sabri S.S., Abuzaid R.R., Schollmeyer D., El-Abadelah M.M.**, Synthesis of Alkyl Thiochromano[2,3-*c*]Pyrrole-9-Carboxylate Derivatives Utilizing Benzo[*b*]Thiofuran-2,3-Dione, Maleimides, and Alkyl Alcohol/Water Mixtures. *Synthesis*, 2024, 56(12), 1905–1911. DOI: 10.1055/a-2260-0420.
20. **Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G.**, Unsaturated Carboxylic Acids in the One-Pot Synthesis of Novel Derivatives of 3,4-Dihydro-2*H*-Thiopyran. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2021, 57(3), 245–252. DOI: 10.1007/s10593-021-02900-y.
21. **Merkulova E.A.** Synthesis, Structure and Properties of Compounds of the 3,4-Dihydro-2*H*-Thiopyran Series, PhD chem. sci. diss. Yaroslavl, 2022, 141 p.

Received 09.04.2026

Approved after reviewing 05.05.2026

Accepted 28.05.2026



Scientific article

UDC 54-386:546.654:615.213

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-102-111

LANTHANUM(III) WITH GABAPENTIN COORDINATION COMPOUND: METHOD OF PREPARATION AND THERAPEUTIC POTENTIAL

A.A. Shubina, T.N. Orlova

Anna Alexandrovna Shubina, Student; Tatyana Nikolaevna Orlova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya St., 14, Yaroslavl, Russia, 150003; annashubina100@gmail.com, eagle0802@mail.ru.

Keywords:

gabapentin,
IR spectroscopy,
electronic
spectroscopy,
lanthanum,
coordination number,
complex stability,
PASS-online,
antitumor activity.

Abstract. The research examines the coordination of lanthanum(III) compound with 8-oxyquinoline. The article analyses the synthesis method resulted in the formation of a yellow fine-crystalline precipitate. The structure and nature of ligand coordination with the metal ion were confirmed by physicochemical methods (electron and vibrational spectroscopy) and semi-empirical quantum chemical calculations (MOPAC//PM7). Electronic spectroscopy records a significant bathochromic shift ($\Delta\lambda=72$ nm). It indicates the formation of a stable complex. The research reveals the dependence of the complex stability on the pH of the medium, and identifies the its optimal pH range of 7.0–8.0. The theoretical part of the research includes quantum chemical modeling to evaluate the redistribution of electron density, and visualise the optimised geometry of the molecule. Moreover, computer analysis of biological activity and pharmacokinetic parameters (ADME-Tox) indicates the potential value of the synthesized complex as a compound with a modified and improved biological activity profile.

For citation:

Shubina A.A., Orlova T.N. Lanthanum(III) with gabapentin coordination compound: method of preparation and therapeutic potential // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 2. P. 102-111. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7273/view>

Introduction

In recent decades, the coordination chemistry of rare earth elements, in particular lanthanum, has attracted the interest of researchers due to the wide range of unique biological and physicochemical properties of these elements complexes [1]. Lanthanides, including La^{3+} , possess high coordination ability and can form stable chelates with organic ligands of various natures [2]. They are promising as functional materials for biomedicine, including anticancer activity, and the potential for their further use as drug delivery agents, the ability to influence biologically active compounds, and processes occurring in living organisms [3].

Gabapentin (1-(aminomethyl)cyclohexanecarboxylic acid) is an amino acid-like drug (ampholytic compound) that is used in clinical practice as an agent for the treatment of neuropathic pain, epilepsy, and chronic pain associated with trigeminal and sciatic nerve lesions as well as herpes zoster [4, 5]. Recently, in clinical practice, this drug has also been used to reduce the severity of symptoms of depression, anxiety, pain syndromes, and for cognitive functions improving [5]. Its structure contains functional groups capable to coordinate with metal ions [6].



Lanthanum traditionally forms complexes through heteroatoms of various natures. According to the HSAB concept, oxygen donors, including carboxyl groups, are the most preferable ones [7]. Studies of lanthanum coordination compounds with various organic ligands (e.g., with nicotinic acid) show a diversity of structural forms and possible applications in chemistry, medicine, materials science, etc. [8].

Metal complexes are widely used in anticancer therapy [9]. The classic example is platinum-based compounds (e.g., cisplatin). Indeed, currently there is active search for new compounds to overcome the problem of resistance to traditional anticancer drugs [10].

Lanthanum complexes are considered by researchers as promising antitumor agents: they are capable of interacting with DNA, inducing oxidative stress, and triggering apoptosis of cancer cells. It demonstrates the potential for their application in oncological diseases of various origins [11]. The therapeutic properties against many types of tumors are explained by the following mechanism of action: La^{3+} affects cellular signaling pathways and induces oxidative stress; inhibition of certain enzymes and an increase in the concentration of certain reactive oxygen species may occur [12]. Traditionally, stable rare earth complexes are found among β -diketonates, phenanthrolines, Schiff bases, and there are reports of metal-organic frameworks containing the aforementioned ions [13]. Gabapentin contains both amine and carboxyl groups, which provides its potential as a nitrogen- and oxygen-donor ligand, analogous to those already studied in the literature. A possible enhancement of the biological activity of gabapentin, due to the influence of the metal on cellular processes, is hypothesized.

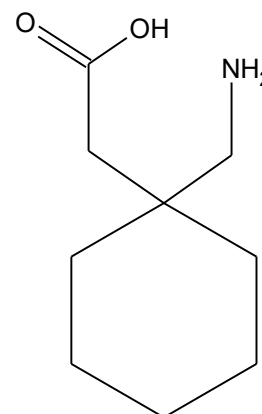


Fig. 1. Structural formula of gabapentin (1-(aminomethyl)cyclohexanecarboxylic acid)

Purpose of the paper

The purpose of this study is the synthesis and investigation of the spectral characteristics of the lanthanum(III) complex with gabapentin and an *in silico* comparative assessment of obtained compound and the original ligand therapeutic potential.

Experimental part

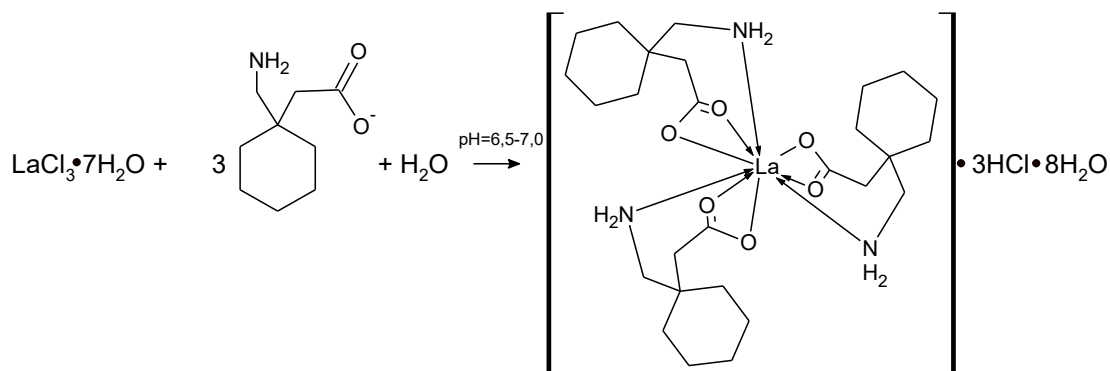
We used gabapentin in the form of capsules 'Katena' (BELUPO, Croatia); potassium hydroxide, lanthanum chloride heptahydrate. One gabapentin capsule contains: gabapentin 300 mg and auxiliary components: corn starch, lactose monohydrate, talc; capsule shell: gelatin, titanium dioxide, yellow iron oxide, red iron oxide. To record the electronic and IR spectra, a PE 5400-UV instrument (ECROSKHIM LLC, Russia) and a Spectrum 65 instrument (Perkin Elmer, USA) with an ATR attachment were used, respectively; for elemental analysis, an EA 1112 CHN modification instrument (Thermo Finnigan Italia S.p.A., Italy) was used. The lanthanum content in the complex was determined gravimetrically according to a standard procedure using alkali as the precipitant [14]; chlorine was determined argentometrically [15].

Procedure for extracting the active substance from the drug matrix. The powder was extracted from two capsules, poured into a beaker; 20 mL of cold distilled water was added. The resulting mixture was stirred for 5 minutes on a magnetic stirrer and filtered. The auxiliary



components remaining on the filter were discarded; the filtrate was left to evaporate in air. To remove residues of lactose monohydrate, the resulting dry residue was recrystallized from ethyl alcohol, after which the ligand was observed to form in crystalline form, ready for further synthetic transformations.

Procedure for the synthesis of the lanthanum(III) complex with gabapentin (GBP). The ligand isolated from the drug matrix (0.52 g; 0.003 mol) was dissolved in 5 mL of distilled water; if necessary, the pH was adjusted (to 6.5 ± 0.5) by dropwise addition of 0.1 M potassium hydroxide solution to convert the carboxyl group to the carboxylate form. A weighed amount of $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.37 g; 0.001 mol) dissolved in a minimal amount of distilled water was added to the ligand solution with constant stirring; the formation of a homogeneous solution was observed. The mixture was kept for 1 hour at $50 \pm 5^\circ\text{C}$, avoiding overheating, and then placed in a refrigerator. The product that precipitated after 24 hours was isolated by centrifugation, washed with water and ethanol, and dried in a desiccator over anhydrous CaCl_2 to constant weight for 5–6 days (the complex becomes hydrated when dried in air). If residues of unreacted ligand are detected by IR spectroscopy, recrystallization from water–alcohol mixtures or slow solvent diffusion is recommended to obtain a high-quality fine crystalline powder, which will allow the complex to be isolated in pure form. After recrystallization, the compound is a fine crystalline powder of beige color. Yield is 75% (substance mass is 0.68 g). Calculated, %: C 35.90; H 7.48; N 4.65; O 24.80; Cl 11.78; La 15.38. Found, %: C 35.96; H 7.44; N 4.66; O 24.86; Cl 11.65; La 15.42. Molar weight: 903.10 g/mol IR-spectrum, ν , cm^{-1} : 2925 ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$), 2855 ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$), 1550 ($\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$), 1399 ($\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$), 1306 (C-N), 1193 (C-O), 1113, 1038, 929 (δCH_2), 825, 795 ($\text{La}^{3+}\text{-O}$). $\lambda_{\text{max}}=302 \text{ nm}$. Scheme 1 shows the formation of the complex.



Scheme 1. Formation of the lanthanum(III) complex with gabapentin

The obtained compound is readily soluble in water, alcohols, acetone, DMSO, and DMF, and poorly soluble in acetonitrile, diethyl ether, hexane, and other nonpolar solvents [16].

To determine the instability constant, a 100 mg sample of the complex was dissolved in 5 mL of distilled water; the solution was stirred for 3 hours to establish a concentration value as close to equilibrium as possible. The supersaturated solution was filtered, yielding a saturated solution of the complex compound at room temperature (under the experimental conditions, 21.6°C – reading of the laboratory thermometer).

Main body

Analysis of the electronic spectra of the ligand relative to the complex showed a bathochromic shift from 204 nm for the ligand to 302 nm for the complex (see Fig. 2).

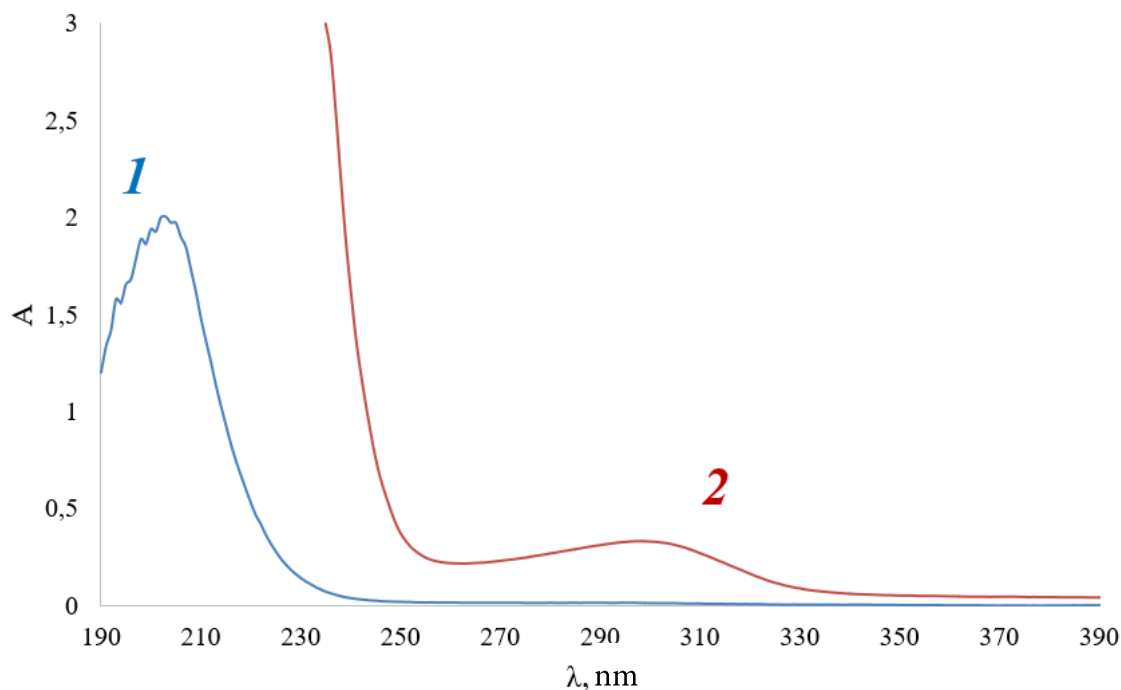


Fig. 2. Electronic spectra (reference solution – distilled water): 1 – gabapentin (pH = 6.50; $C = 9.5 \cdot 10^{-4}$ M), 2 – La(III)-gabapentin complex ($\epsilon = 344.97 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $C = 9.5 \cdot 10^{-4}$ M).

Gabapentin does not contain aromatic rings or conjugated double bond systems in its structure that could involve the carboxyl group. The synthesis is conducted at pH = 6.50; the amino group of gabapentin is predominantly protonated ($-\text{NH}_3^+$); the lone pair of electrons on the nitrogen atom does not participate in $n \rightarrow \pi^*$ transitions. Thus, a $\pi \rightarrow \pi^*$ transition ($\lambda_{\text{max}1} = 204 \text{ nm}$) occurs within the delocalized π -system of the carboxylate anion ($\text{pK}_a = 3.68$); there is an influence of solvation of the ligand's carboxylate anion by distilled water. Complex formation with the metal is indicated by the LMCT (ligand-to-metal charge transfer) electronic transition at $\lambda_{\text{max}2} = 302 \text{ nm}$; it leads to the formation of a low-energy chromophore – a charge-transfer complex.

The obtained complex has a high molar extinction coefficient: $\epsilon = 344.97 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is confirmed by absorption measurements at different concentration values (see Fig. 3, Table 1).

Table 1. Determination of the molar extinction coefficient (ϵ) of the La(III) complex with gabapentin.

C, mol/L	A
$9.0 \cdot 10^{-5}$	0.031
$1.5 \cdot 10^{-4}$	0.056
$2.5 \cdot 10^{-4}$	0.083
$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.121
$4.5 \cdot 10^{-4}$	0.148
$6.0 \cdot 10^{-4}$	0.202
$7.0 \cdot 10^{-4}$	0.247
$8.0 \cdot 10^{-4}$	0.286
$9.5 \cdot 10^{-4}$	0.331
$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.352
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.507

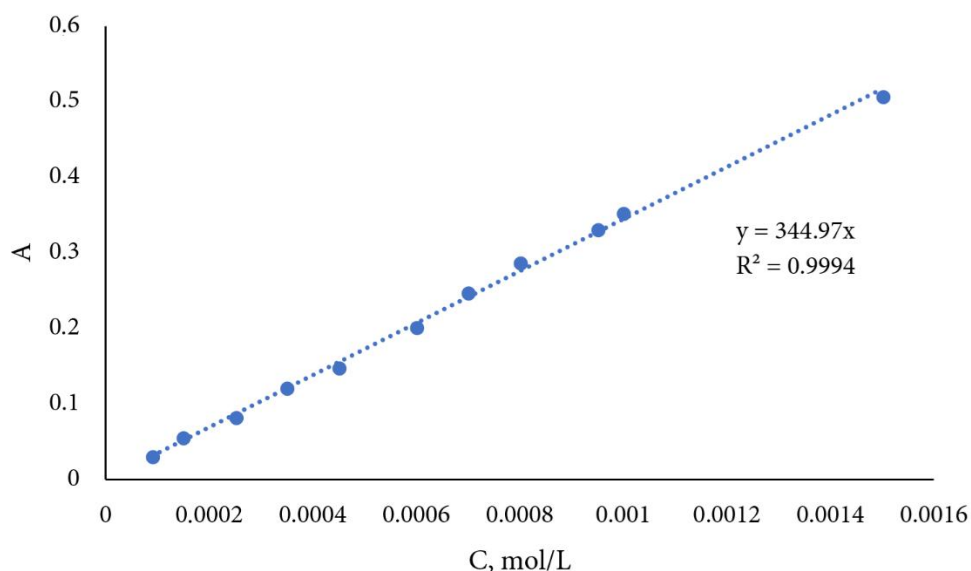


Fig. 3. Determination of the molar extinction coefficient (ϵ) of the La(III) complex with gabapentin using the linear regression equation.

The complexation of gabapentin with lanthanum(III) has also been proven by IR spectroscopy. Figs. 4 and 5 present the vibrational spectra of the ligand and the coordination compound.

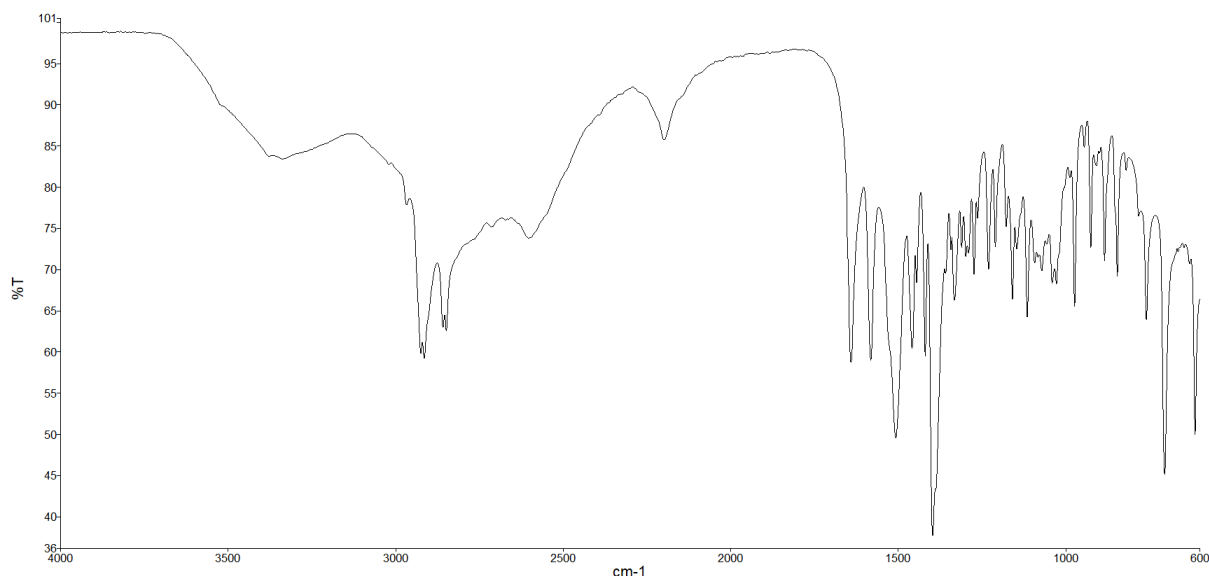


Fig. 4. IR spectrum of the ligand gabapentin.

The IR spectrum of the initial ligand in the solid state presents the bands corresponding to both the protonated carboxyl group ($\nu(\text{C}=\text{O})$) and the carboxylate anion ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$). In the spectrum of the complex with La^{3+} , the $\nu(\text{C}=\text{O})$ band is absent, while the COO^- bands persist and shift, indicating complete deprotonation of the carboxyl group and its participation in coordination with the lanthanum ion.

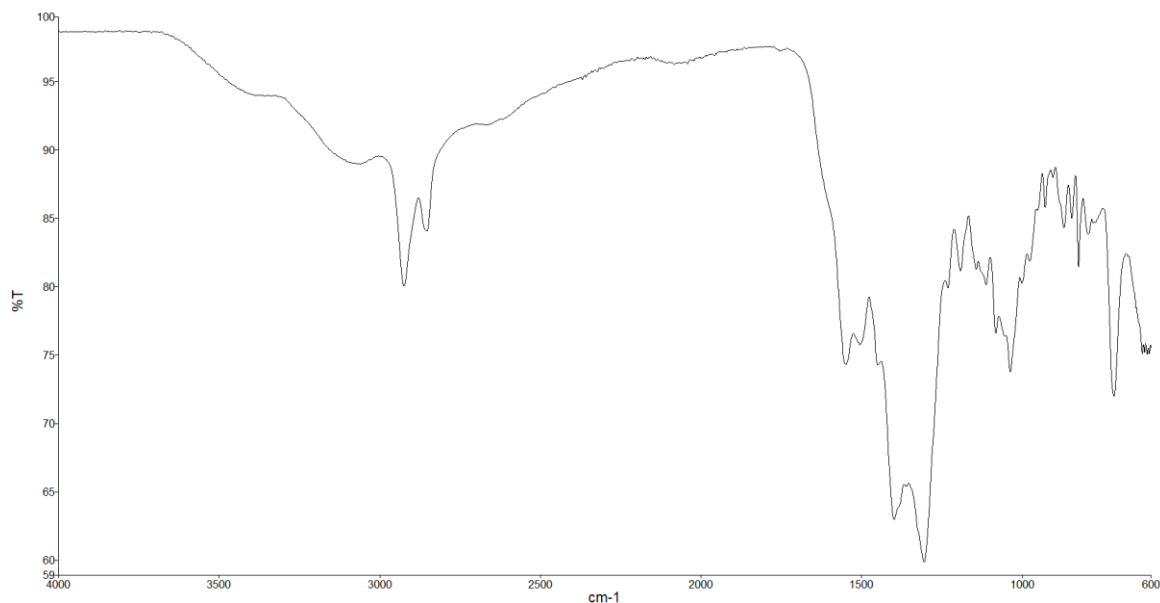


Fig. 5. IR spectrum of La(III) complex with gabapentin.

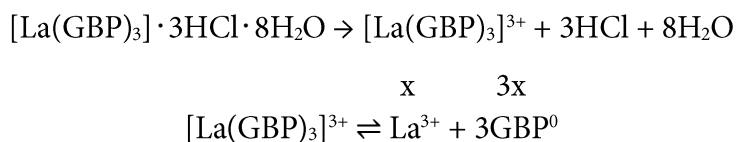
The disappearance of the free -OH group peak (3338 cm^{-1}) is observed. The appearance of new bands ($825, 795\text{ cm}^{-1}$) is characteristic of metal–oxygen vibrations of $\text{La}^{3+}\text{-O}$. Despite the fact that the stretching vibrations of C-H and $\text{-CH}_2\text{-}$ groups in the region of $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ do not change their position upon complexation, the deformation vibrations of methylene groups (scissoring, wagging, rocking, twisting) in the range of $1500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ shift and undergo intensity redistributions. It indicates a decrease in the mobility of the carbon skeleton upon introduction of the metal cation into the structure of the original molecule. Thus, bidentate ($\Delta\nu(\text{COO}^-) = 150\text{ cm}^{-1}$) O,O-coordination through the carboxylate anion is observed. Table 2 provides a detailed comparative interpretation of the peaks.

Table 2. Comparative interpretation of the peaks in the IR spectra of gabapentin and its complex with La(III)

ν, cm^{-1} (%T), ligand	ν, cm^{-1} (%T), complex	Interpretation
3338.76 (83.45)	-	O-H, stretching vibrations
2924.92 (59.88)	2924.53 (80.08)	$\nu_{\text{as}}(\text{-CH}_2\text{-})$, aliphatic vibrations of the carbon skeleton
2858.96 (59.88)	2854.59 (84.08)	$\nu_{\text{s}}(\text{-CH}_2\text{-})$, aliphatic vibrations of the carbon skeleton
1640.91 (58.77)	-	C=O, stretching vibrations
1581.99 (59.03)	1549.76 (74.33)	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1507.26 (49.59); 1458.88 (60.43); 1445.25 (68.44)	-	scissoring deformation vibrations of $\text{-CH}_2\text{-}$
1397.47 (37.74)	1399.19 (62.99)	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1342.88 (72.42)	1306.23 (59.91)	$\nu(\text{C-N})$
1177.78 (75.23)	1192.53 (81.17)	$\nu(\text{C-O})$
1159.23 (66.44); 1146.49 (72.55)	-	rocking vibrations of $\text{-CH}_2\text{-}$
1115.02 (64.30); 1071.89 (69.89)	1113.20 (80.16); 1037.76 (73.78); 928.91 (85.79)	twisting vibrations of $\text{-CH}_2\text{-}$
973.76 (65.55); 944.91 (84.83); 925.45 (72.67)	928.91 (85.79)	$\delta(\text{CH}_2)$
-	825.09 (81.42); 795.40 (83.86)	$\text{La}^{3+}\text{-O}$



The instability constant of the La(III) complex with gabapentin was determined by the spectrophotometric method using saturation curves. Using elemental analysis, it was established that the metal-to-ligand ratio is 1:3; the gross formula of the studied compound is known. The inner sphere of the complex, being a sparingly soluble electrolyte, dissociates according to the equation:



The equation for the solubility product (SP) has the form of $27x^4$. From the calibration graph in Fig. 3, the concentration of the saturated solution was determined to be $1.44 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

$$K_{\text{inst}} = \text{SP} = x \cdot (3x)^3 = 27x^4 = 27 \cdot (1.44 \cdot 10^{-3})^4 = 1.16 \cdot 10^{-10}$$

The effect of complexation of gabapentin with lanthanum on the pharmacokinetic properties of the obtained compounds was examined. It considers an alternative possible coordination numbers (1 and 2) with inner spheres compositions $[\text{La}(\text{GBP})]^{3+}$ and $[\text{La}(\text{GBP})_2]^{3+}$. The *in-silico* analysis was performed using the online services ADMET (<http://qsar.chem.msu.ru/admet/>) and PASS Online (<https://way2drug.com/PassOnline/predict.php>).

According to Table 3, log BB (the ability of a substance to cross the blood–brain barrier) for gabapentin has a negative value – in contrast to the corresponding complexes readily penetrating into the brain. The complexes with coordination numbers 2 and 3 are effective for oral administration (HIA – human intestinal absorption – percentage of absorption in the intestine) – in contrast to the compound with coordination number 1, for which parenteral administration is preferable. All three complexes demonstrate higher affinity for the biological target (higher pK_i and pIC_{50} values) than gabapentin. Therefore, they should have high affinity and, theoretically, provide greater efficacy at lower dosages.

Table 3. Comparative analysis of pharmacokinetic and pharmacodynamic parameters using the ADMET online resource

Compound	log BB	HIA, %	pK_i	pIC_{50}
GBP	-0.63	81.15	3.87	3.72
$[\text{La}(\text{GBP})]^{3+}$	+0.33	30.84	4.47	4.25
$[\text{La}(\text{GBP})_2]^{3+}$	+0.44	83.05	4.82	3.63
$[\text{La}(\text{GBP})_3]^{3+}$	+0.41	74.03	5.06	3.33

Gabapentin demonstrates several key types of biological activity, as shown in Table 4.

Table 4. Probability of pharmacological activity manifestation of gabapentin (PASS Online)

Probability of presence of biological activity P_a	Probability of absence of biological activity P_i	Effect
0.894	0.005	CYP2J substrate
0.811	0.002	GABA-C receptor agonist
0.745	0.008	anticonvulsant agent
0.708	0.009	analgesic
0.855	0.015	treatment of phobic disorders
0.799	0.012	NADPH oxidase inhibitor
0.744	0.010	superoxide dismutase inhibitor



The most studied and pharmacologically significant mechanism is agonism of GABA-C receptors ($P_a = 0.811$) – an effect on the synthesis and release of γ -aminobutyric acid, which is possible for the drug structure similar to this molecule. This provides both anticonvulsant ($P_a = 0.745$) and analgesic ($P_a = 0.708$) effects. Another important indicator is the treatment of phobic disorders ($P_a = 0.855$). The ability of gabapentin to act as an inhibitor of NADPH oxidase ($P_a = 0.799$) and superoxide dismutase ($P_a = 0.744$) contributes to both neuroprotective and adverse effects, reflecting an influence on oxidative stress. Theoretically, gabapentin may also act as a substrate for the CYP2J2 enzyme of the cytochrome P450 system. However, its activity has no clinical significance, since the drug is practically not metabolized and is excreted via the kidneys in an essentially unchanged form [17].

Importantly, gabapentin has 8 theoretically possible adverse effects (with $P_a > 0.7$; see Table 5). Those are characterized by high and moderate severity: vomiting with blood ($P_a = 0.801$), occult bleeding ($P_a = 0.747$), anemia ($P_a = 0.773$), gastrointestinal bleeding ($P_a = 0.754$), and others.

Table 5. Probability of adverse effects of gabapentin (PASS Online)

Probability of presence of adverse effects P_a	Probability of absence of adverse effects P_i	Effect
0.801	0.013	vomiting with blood
0.733	0.005	anemia
0.798	0.038	chills
0.754	0.013	gastrointestinal bleeding
0.747	0.017	occult bleeding
0.736	0.013	hypercholesterolemia
0.737	0.035	pure red cell aplasia
0.710	0.040	aphthous ulcer

In contrast to the ligand gabapentin, the La(III) complexes with the coordination numbers 2 and 3 (which are of greatest interest from the standpoint of bioavailability criteria) exhibit new types of potential biological activity – see Table 6.

Table 6. Probability of pharmacological activity manifestation of lanthanum complexes with gabapentin (PASS Online)

Effect	Probability of pharmacological activity manifestation for the complex with CN = 2 composition $[La(GBP)_2]^{3+}$; $P_a(P_i)$	Probability of pharmacological activity manifestation for the complex with CN = 3 composition $[La(GBP)_3]^{3+}$; $P_a(P_i)$
Analgesic	0.748 (0.007)	0.904 (0.004)
Antitumor (multiple myeloma)	-	0.837 (0.002)
Treatment of phobic disorders	0.835 (0.022)	0.812 (0.029)
Protection of mucous membranes	0.795 (0.020)	0.767 (0.028)
Antiseborrheic	0.704 (0.037)	-
GABA-C receptor agonist	0.741 (0.037)	-
Inhibitor of ubiquinol-cytochrome C reductase	0.749 (0.051)	0.714 (0.063)



Thus, the complex with coordination number (CN) 2 is characterized by the manifestation of antiseborrheic properties ($P_a = 0.704$) and retains GABA-C receptor antagonism ($P_a = 0.741$). The most promising compound for further biomedical research is the one with CN = 3, as it has a high probability of manifesting analgesic ($P_a = 0.904$) and antitumor ($P_a = 0.837$) effects against multiple myeloma.

The manifestation of new types of biological activity is associated with a fundamental change in the physicochemical and coordination properties of the molecule upon formation of the complex compound.

Among the adverse effects of the considered metal complexes, it is important to note neurological and systemic adverse effects (euphoria, weight loss, etc.) – as their P_a values decrease upon transition to CN = 3, indicating an improvement in the safety profile compared to CN = 2 (see Table 7).

Table 7. Probability of adverse effects of lanthanum complexes with gabapentin (PASS Online)

Adverse effect	Probability of an adverse effect for the complex with CN = 2 composition [La(GBP) ₂] ³⁺ ; $P_a(P_i)$	Probability of an adverse effect for the complex with CN = 3 composition [La(GBP) ₃] ³⁺ ; $P_a(P_i)$
Euphoria	0.957 (0.004)	0.948 (0.004)
Weight loss	0.913 (0.003)	0.875 (0.003)
Hyperhidrosis	0.890 (0.007)	0.861 (0.009)
Gastrotoxicity	0.754 (0.034)	0.798 (0.026)
Dependence	0.788 (0.007)	0.763 (0.009)

Conclusions

A method has been developed for the synthesis of a water-soluble complex of lanthanum(III) with gabapentin. The efficiency is confirmed by a high yield (75%); the identity of the compound has been confirmed by IR and UV-Vis spectroscopy. The spectral characteristics are as follows: 2925 (ν_{as} CH₂), 2855 (ν_s CH₂), 1550 (ν_{as} COO⁻), 1399 (ν_s COO⁻), 1306 (C-N), 1193 (C-O), 1113, 1038, 929 (δ CH₂), 825, 795 (La³⁺-O); λ_{max} =302 nm. This complexation preserves the prospects of biological activity inherent in the original ligand and provides the possibility of imparting fundamentally new therapeutic properties. The data obtained justify the potential of further preclinical studies of the complex [La(GBP)₃]³⁺ as a multifunctional agent for the treatment of neuropathic pain ($P_a = 0.904$), phobic disorders ($P_a = 0.812$), and cancer ($P_a = 0.837$). The complex, however, requires the development of special dosage forms to minimize the predicted gastrointestinal toxicity ($P_a = 0.798$).

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

References

1. Bünzli J. C. G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Acc. Chem. Res.*, 2006, 39 (1), 53–61. DOI: 10.1021/ar0400894



2. David T., Šedinová M., Myšková A. Ultra-inert lanthanide chelates as mass tags for multiplexed bioanalysis. *Nat. Commun.*, 2024, 15, 9836. DOI: 10.1038/s41467-024-53867-1
3. Zhang Q., O'Brien S., Grimm J. Biomedical applications of lanthanide nanomaterials, for imaging, sensing and therapy. *Nanotheranostics*, 2022, 6(2), 184. DOI: 10.7150/ntno.65530
4. Butranova O. I., Zyryanov S. K. The use of gabapentin for the therapy of neuropathic pain: a view from the standpoint of evidence-based medicine. *Pharmacy and Pharmacology*, 2024, (1), 74-88. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-gabapentina-dlya-terapii-neyropaticheskoy-boli-vzglyad-s-pozitsiy-dokazatelnoy-medsiny> (accessed: 26.03.2026)
5. Frolova V. I., Gushanskaya E. V., Medvedev V. E. Adjuvant therapy of depressions with the drug gabapentin. *STPN*, 2023, (3–4), 27-34. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/adyuvantnaya-terapiya-depressiy-preparatom-gabapentin> (accessed: 26.03.2026)
6. Swetha G. A., Sachin H. P., Choudhuri J. R. Performance of an anticonvulsant drug, expired gabapentin, on zinc corrosion in an acidic environment. *Emerg. Mat.*, 2023, 6 (2), 721–740. DOI: 10.1007/s42247-023-00481-4
7. Manna D., Ghanty T. K. Complexation behavior of trivalent actinides and lanthanides with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid based ligands: insight from density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14 (31), 11060–11069. DOI: 10.1039/C2CP40083A
8. Cherkasova E. V. Structural characteristics of (N-thiocyanato) chromates (III) of lanthanides (III) with pyridine-3-carboxylic acid. *Russ. J. of Coord. Chem.*, 2025, 51 (7), 579–585. DOI: 10.1134/S1070328425600366
9. Gourdon L., Cariou K., Gasser G. Phototherapeutic anticancer strategies with first-row transition metal complexes: a critical review. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, 51 (3), 1167–1195. DOI: 10.1039/D1CS00609F
10. Lugones Y., Loren P., Salazar L. A. Cisplatin resistance: genetic and epigenetic factors involved. *Biomolecules*, 2022, 12 (10), 1365. DOI: 10.3390/biom12101365
11. Zhang Y. DNA binding studies and in-vitro anticancer studies of novel lanthanide complexes. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, 279, 135048. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.135048
12. Galaup C. Luminescent lanthanide complexes for reactive oxygen species biosensing and possible application in Alzheimer's diseases. *FEBS J.*, 2022, 289 (9), 2516–2539. DOI: 10.1111/febs.15859
13. Akitsu T. Lanthanide complexes in recent molecules. *Molecules*, 2022, 27 (18), 6019. DOI: 10.3390/molecules27186019
14. Hassan S. S. M., Mahmoud W. H. Spectrophotometric, potentiometric, and gravimetric determination of lanthanides with peri-dihydroxynaphthindenone. *Anal. Chem.*, 1982, 54 (2), 228–231. DOI: 10.1021/ac00239a019
15. Blagojević D. Determination of chloride content in bottled mineral water. *Acta Sci. Balcanica*, 2022, 3 (1). DOI: 10.7251/ASB220301003B
16. OFS.1.2.1.0005.15 Solubility. State Pharmacopoeia of the Russian Federation [Electronic resource]. Available at: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/> (accessed: 26.03.2026)
17. Bockbrader H. N., Wesche D., Miller R., Chapel S., Janiczek N., Burger P. A comparison of the pharmacokinetics and pharmacodynamics of pregabalin and gabapentin. *Clin. pharmacokinet.*, 2010, 49(10), 661-669. DOI: 10.2165/11536200-000000000-00000

Received 26.03.2026

Approved after reviewing 23.06.2026

Accepted 12.05.2026



THE PROMISING APPROACH TO THE SYNTHESIS OF 2,5-DISUBSTITUTED 1,3,4-OXADIAZOLES

Yu.R. Yusifova¹, A.A. Firstova¹, A.S. Lebedev²

Yulia Ruslanovna Yusifova, Student; Anastasia Andreevna Firstova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Anton Sergeevich Lebedev, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; firstovaaa@ystu.ru

²P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya St., 14, Yaroslavl, Russia, 150003;

Keywords:

1,3,4-oxadiazoles;
cyclization, solid-
phase method

Abstract. An efficient method has been developed for the synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles. It involves the preparation of starting aromatic acid hydrazides, their conversion into N-acylhydrazones, and subsequent oxidative cyclization using the I₂/K₂CO₃ system in DMSO. The proposed approach provides high yields of the target 1,3,4-oxadiazoles (up to 78%).

For citation:

Yusifova Yu.R., Firstova A. A., Lebedev A.S. The promising approach to the synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 2. P. 112-119. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7273/view>

Introduction

1,3,4-Oxadiazole derivatives have a special place in modern organic chemistry due to the unique combination of high thermal and chemical stability, diverse synthetic methods, and broad possibilities for structural modification. Interest in these compounds is steadily growing, driven by their versatility and demand in a wide range of fields, from medicinal chemistry to the development of functional materials for optoelectronics.

1,3,4-Oxadiazoles are widely used in optoelectronics as efficient luminophores and materials for organic light-emitting diodes (OLEDs) [1]. Owing to their high thermal stability, oxidation resistance, and electron-transport capability, oxadiazole derivatives are involved into the fabrication of emission and electron-transport layers in displays. Many companies such as Samsung and LG [2] actively utilize OLED technologies based on such materials in their smartphones and televisions. Indeed, it confirms their practical significance and high-performance characteristics.

The chemical structure of oxadiazoles, particularly 1,3,4-oxadiazoles, attracts the attention of researchers due to the diversity of their synthetic methods and the prospects for their application in medicinal and polymer chemistry [3].

Methods for the synthesis of 1,3,4-oxadiazoles are based on condensation reactions followed by cyclization of carboxylic acid derivatives with carbonyl compounds [4, 5].

Another method for the preparation of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles is cyclization using agents such as POCl₃, H₂SO₄, P₂O₅ [6-8, 9-11]. However, the use of ultrasound [12] shows a significant reduction in reaction time and a high yield of the target product.



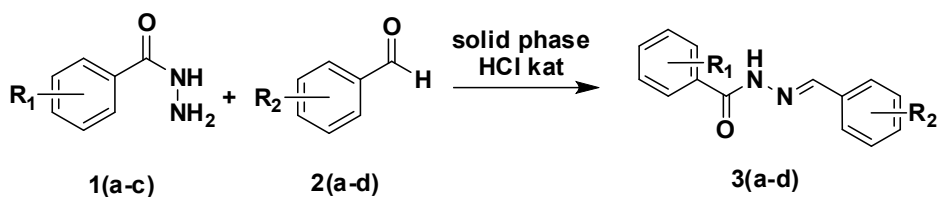
The purpose of this work is to develop a simple and efficient method for the synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles containing various aromatic substituents.

Main body

Substituted benzhydrazides **1** were chosen as starting compounds due to their availability and high reactivity. Benzhydrazides **1** were reacted with aromatic aldehydes **2** to obtain *N*-acylhydrazines **3**. Typically, this reaction is conducted in acetic anhydride or a mixture of acetic anhydride / acetic acid [13–15]. It is a one-step synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles known. According to it, they are obtained directly from acylhydrazide and aromatic aldehydes using 1,4-bis(triphenylphosphonium)-2-butene peroxodisulfate (BTPBP) as an oxidant in non-aqueous and aprotic solvents [16]. These methods have several disadvantages: the use of aggressive solvents, complex and expensive reagents, and low yields of target products.

We have proposed a solid-phase synthesis method that differs from the classical solid-phase method [17–20]. This reaction does not require a polymer linker, the reagents are readily available, and the yields of target products range from 79% to 100%. The absence of solvent and heating makes this method applicable in the context of green chemistry.

The reaction of an aldehyde with a carboxylic acid hydrazide proceeds in the solid phase and is catalyzed by hydrochloric acid (Scheme 1). The product yield ranges from 79% to 100%.



1: R₁ = H (a), R₁ = 4-Cl (b), R₁ = 2-OH (c);

2: R₂ = H (a), R₂ = 4-Cl (b), R₂ = 2,4-OMe (c), R₂ = 2-OH (d);

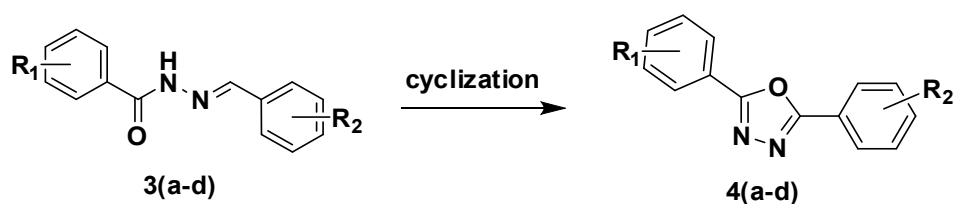
3: R₁ = H, R₂ = H (a); R₁ = 4-Cl, R₂ = 4-Cl (b); R₁ = 4-Cl, R₂ = 2,4-OMe (c); R₁ = 2-OH, R₂ = 2-OH (d)

Scheme 1

Table 1. Yield of products **3(a-d)**

Nº	Coupling 3	R ₁ , R ₂	Yield, %
1	a	R ₁ = H, R ₂ = H	100
2	b	R ₁ = 4-Cl, R ₂ = 4-Cl	84
3	c	R ₁ = 4-Cl, R ₂ = 2,4-OMe	79
4	d	R ₁ = 2-OH, R ₂ = 4-OH	80

The obtained *N*-acylhydrazones **3(a-d)** were subjected to a cyclization reaction without additional purification in order to obtain the oxadiazole ring.



3, 4: R₁ = H, R₂ = H (a); R₁ = 4-Cl, R₂ = 4-Cl (b); R₁ = 4-Cl, R₂ = 2,4-OMe (c); R₁ = 2-OH, R₂ = 2-OH (d)

Scheme 2



When using cyclization procedures involving systems such as $\text{POCl}_3/\text{toluene}$, POCl_3/DMF , and CDI/THF , impurities of the starting compounds were observed. This approach has several disadvantages: the need for additional purification, low yield, and difficulty in isolating the products.

For the synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles, we used the $\text{I}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ system in DMSO. This method is the most efficient and versatile one. It allows the target products to be obtained in yields of up to 78% with a high degree of purity. A solid-phase method using the $\text{I}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ system was also tested. Further, we tested a *one-pot* synthesis to obtain the high yield without additional purification without the use of heating or solvents, and with a reduction in reaction time.

Table 2. Yield of products **4(a-d)**

Nº	Coupling 4	R_1, R_2	Yield, %
1	a	$\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{H}$	61
2	b	$\text{R}_1 = 4\text{-Cl}, \text{R}_2 = 4\text{-Cl}$	71
3	c	$\text{R}_1 = 4\text{-Cl}, \text{R}_2 = 2,4\text{-OMe}$	75
4	d	$\text{R}_1 = 2\text{-OH}, \text{R}_2 = 4\text{-OH}$	78

The structure of the obtained compounds was confirmed by spectral analysis methods: IR spectroscopy, NMR spectroscopy, and mass spectrometry.

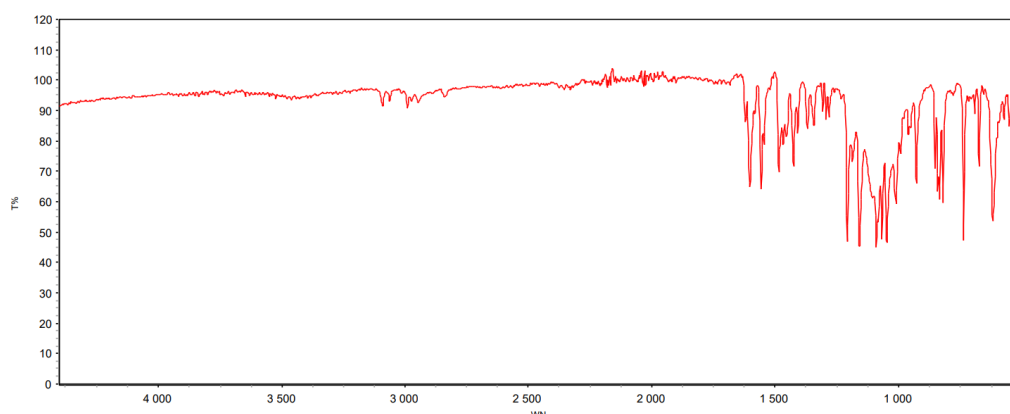


Fig. 1. IR spectrum of 2-(4-chlorophenyl)-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole **4e**

Thus, for 2-(4-chlorophenyl)-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole **4e**, the IR spectrum shows characteristic bands at 3089 and 3066 cm^{-1} , which correspond to C–H vibrations of the aromatic rings; bands at 2989, 2942, and 2838 cm^{-1} correspond to vibrations of free $-\text{CH}_3$ groups. Furthermore, characteristic bands at 1553 cm^{-1} and 1534 cm^{-1} correspond to the C=N bond of the oxadiazole ring; characteristic bands at 1274 cm^{-1} and 1238 cm^{-1} correspond to C–O–C vibrations in the heterocyclic ring; the C–Cl bond corresponds to a band at 1068; and bands at 968 and 858 cm^{-1} indicate 1,3,5-substitution in the aromatic ring, as well as 1,4-substitution at 835 cm^{-1} .

In the NMR spectrum of 2-(4-chlorophenyl)-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole **4e** (Fig. 2), chemical shifts for the protons of the aromatic rings are observed in the region of 8.18 and 7.71 ppm, and at 7.26 ppm. The proton at the C2 carbon of the aromatic ring has a chemical shift of 6.79 ppm. The protons of the methoxy groups appear as a singlet in the region of 3.86 ppm.

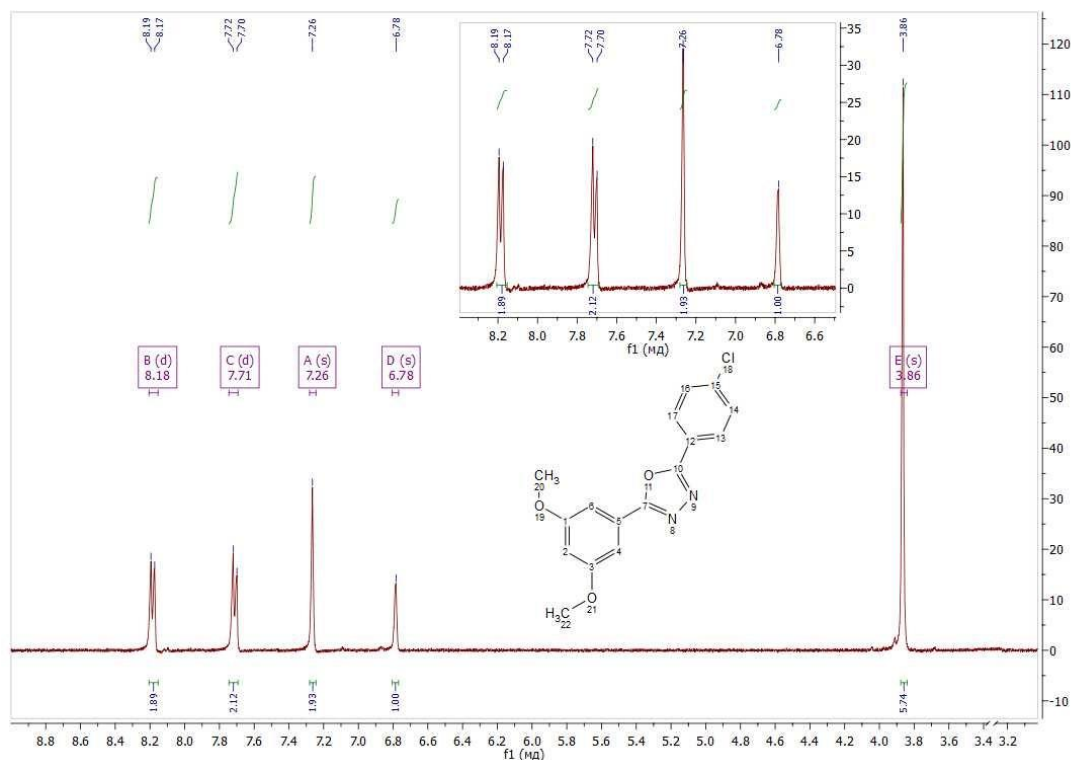


Fig. 2. ^1H NMR spectrum of 2-(4-chlorophenyl)-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole **4e**

In the ^{13}C NMR spectra of the obtained compounds, signals from all carbon atoms are observed.

In the electron ionization mass spectra of all synthesized compounds **4(a-d)**, the molecular ion was observed. The mass spectrum of compound 2-(4-chlorophenyl)-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole **4e** is shown in Figure 3.

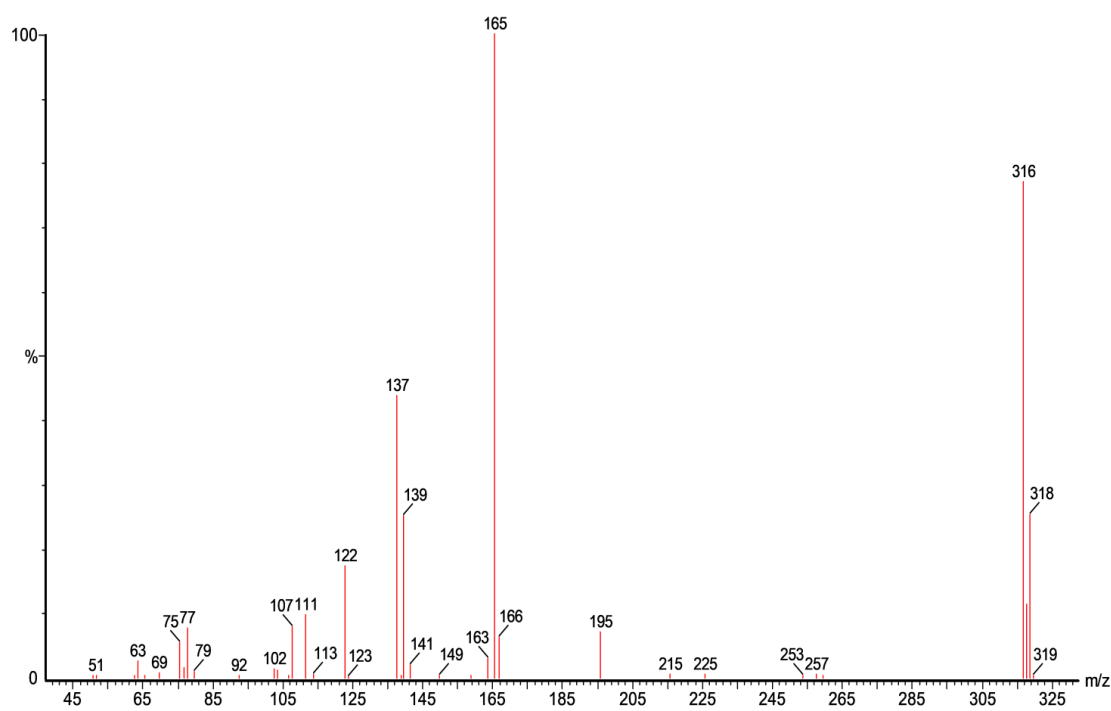


Fig. 3. Mass-spectrum of 2-(4-chlorophenyl)-5-(3,5-dimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole **4e**



Conclusions

The efficient method for the synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles has been developed. It involves the solid-phase preparation of *N*-acylhydrazones from aromatic hydrazides and aldehydes (yield 79–100%) followed by oxidative cyclization using the I_2/K_2CO_3 system in DMSO. The proposed approach provides yields of the target heterocycles of up to 93%. Moreover, it is characterized by the availability of reagents, the absence of aggressive media, and complies with the principles of green chemistry.

Experimental part

Reaction monitoring and identification of synthesized compounds were performed using thin-layer chromatography (TLC) on Kieselgel-G plates (MerckSi 254F). A mixture of petroleum ether, toluene, acetone, and acetic acid in a ratio of 50:30:50:1 (by volume) was used as the eluent.

Infrared (IR) spectra were recorded on a PerkinElmer Spectrum Two Fourier-transform spectrometer using an attenuated total reflection (ATR) accessory. 1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Varian UNITY plus 400 MHz instrument at 303 K. All compounds were analyzed as 5% solutions in DMSO- d_6 with tetramethylsilane (TMS) as the internal standard. 1H NMR chemical shifts are given relative to the residual solvent signal (δH 2.5 ppm). ^{13}C NMR chemical shifts are given relative to the central solvent signal (δC 39.5 ppm). Melting points (m.p.) were determined on an Electrothermal IA 9300 Series apparatus. High-resolution mass spectra were recorded on a Bruker microTOF II instrument with electrospray ionization (ESI). Reagents and solvents (Aldrich, Acros) are commercially available and were used without further purification.

Synthesis of *N*-acylhydrazones. General methodology.

Hydrazide **1** (0.7 mmol) is placed in a porcelain mortar, and aldehyde **2** (0.7 mmol) is added to it. 1–2 drops of a 10% solution of hydrochloric acid are added to the reaction mixture. The reaction mixture is triturated for 5 minutes. The resulting *N*-acylhydrazones are precipitated into water, filtered, and dried. The obtained products are subjected to the cyclization reaction without additional purification.

3a *N'*-(phenylmethylene)benzhydrazide: yield 165 mg (100%), m.p. 163–164 °C.

3b 4-chloro-*N'*-[(4-chlorophenyl)methylene]benzohydrazide: yield 138 mg (84%), m.p. 186–187 °C.

3c 4-chloro-*N'*-[(2,4-dimethoxyphenyl)methylene]benzohydrazide: yield 129 mg (79%), m.p. 179–182 °C.

3d 2-hydroxy-*N'*-[(2-hydroxyphenyl)methylene]benzohydrazide: yield 146 mg (89%), m.p. 201–202 °C.

**Synthesis of 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazoles. General methodology.**

N-Acyldiazide **2** (0.45 mmol) in DMSO (10 mL) is placed into a flask equipped with a magnetic stirrer, then potassium carbonate (1.35 mmol) and crystalline iodine (0.9 mmol) are added. The reaction mixture is heated to reflux, and the completion of the reaction is determined by TLC. The reaction mixture was then cooled to room temperature. The reaction product is precipitated into water, filtered, and dried in air.

4a 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole: yield is 605 mg (61%), Tmelt. 138–139 °C. IR spectrum, ν/cm^{-1} : 1548 (ν C=N oxadiazole), 1475 (ν C=C Ar), 1439 (ν C=C Ar), 1270 (ν C–O–C oxadiazole), 1068 (ν N–N), 963 (δ C–H Ar), 712, 684 (δ C–H Ar, mono-substitution). NMR-spectrum ^1H (DMSO- d_6 , δ , ppm, J/Hz): 7.56–7.68 (m, 5H, Ph), 8.09–8.15 (m, 5H, Ph). NMR-spectrum ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , ppm): 124.03, 124.16, 124.69, 124.74, 127.39, 127.68, 130.12, 130.36, 132.76, 133.04, 164.72, 164.86. Mass-spectrum (EI, 70 eV), m/z (Irel (%)): 222 $[\text{M}]^+$ (100), 165 (98), 105 (89), 77 (65), 51 (35). Found (%):C, 75.71; H, 4.50; N, 12.56. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$. Calculated (%):C, 75.66; H, 4.54; N, 12.60.

4b 2,5-bis(4-chlorophenyl)-1,3,4-oxadiazole: yield is 704 mg (71%), Tmelt. 181–182 °C. IR spectrum, ν/cm^{-1} : 1603 (ν C=C Ar), 1550 (ν C=N oxadiazole), 1471 (ν C=C Ar), 1188 (ν C–O–C oxadiazole), 1091 (ν C–Cl), 839 (1,4-substitution), 739 (1,4-substitution). ^1H NMR spectrum (DMSO- d_6 , δ , ppm, J/Hz): 7.71 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H, Ar), 8.15 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H, Ar). NMR spectrum ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , ppm): 122.93, 123.39, 129.24, 129.54, 130.24, 130.49, 136.83, 137.63, 137.99, 138.75, 164.08, 164.22. Mass-spectrum (EI, 70 eV), m/z (Irel (%)): 291 $[\text{M}]^+$ (55), 199 (50), 139 (100), 111 (49), 75 (20). Found (%):C, 57.76; H, 2.77; N, 9.62. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$. Calculated (%):C, 57.64; H, 2.80; N, 9.65.

4c 2-(4-chlorophenyl)-5-(2,5-dimethoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole: yield is 546 mg (55%), Tmelt. 135–136 °C. IR spectrum, ν/cm^{-1} : 3089, 3066 (ν C–H Ar), 2989, 2942, 2838 (ν C–H CH_3 , O– CH_3), 1617, 1599 (ν C=C Ar), 1553, 1534 (ν C=N oxadiazole), 1485, 1452, 1425 (ν C=C Ar, δ C–H), 1402, 1365, 1287, 1274, 1238 (ν C–O–C methoxy), 1206 (ν C–O–C oxadiazole), 1068 (ν C–Cl), 1045, 1013 (ν C–O methoxy), 986, 958, 931, 858 (δ C–H Ar, 1,3,5-substitution), 835 (δ C–H Ar, 1,4-substitution). NMR-spectrum ^1H (DMSO- d_6 , δ , ppm, J/Hz): 3.86 (s, 6H, OMe), 6.79 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, Ar), 7.26 (s, 2H, Ar), 7.71 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ar), 8.18 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, Ar). NMR-spectrum ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , ppm): 56.24, 56.59, 56.82, 104.79, 105.22, 105.66, 122.85, 125.51, 129.57, 129.71, 130.26, 130.44, 137.46, 137.53, 161.71, 162.27. Mass-spectrum (EI, 70 eV), m/z (Irel (%)): 316 $[\text{M}]^+$ (85), 165 (100), 137 (55), 111 (30), 75 (10). Found (%):C, 60.60; H, 4.11; N, 8.89. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Calculated (%):C, 60.67; H, 4.14; N, 8.84.

4d 2,2'-(1,3,4-oxadiazole-2,5-diyl)diphenol: yield is 774 mg (78%), Tmelt. 277–278 °C. IR spectrum, ν/cm^{-1} : 3181 (ν OH), 1603 (ν C=C Ar), 1551 (ν C=N oxadiazole), 1485, 1447 (ν C=C Ar), 1371 (δ OH), 1295, 1266 (ν C–O Ar), 1232 (ν C–O–C), 1190, 1156 (ν C–O–C), 755 (1,2-substitution). NMR-spectrum ^1H (DMSO- d_6 , δ , ppm, J/Hz): 6.93 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, Ar), 6.96 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, Ar), 6.99 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar), 7.34–7.29 (m, 1H, Ar), 7.48–7.42 (m, 1H, Ar), 7.59–7.54 (m, 1H, Ar), 7.89 (dd, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H), 8.68 (s, 1H, Ar), 11.22 (s, 1H, OH), 11.97 (s, 1H, OH). NMR-spectrum ^{13}C (DMSO- d_6 , δ , ppm): 116.31, 117.10, 117.96, 119.30, 119.67, 120.07, 129.26, 130.11, 132.28, 134.63, 149.57, 158.16, 159.66, 165.15. Found (%):C, 66.16; H, 3.99; N, 11.10. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$. Calculated (%):C, 66.14; H, 3.96; N, 11.02.



References

1. Li Z., Li W., Keum C., Archer E., Zhao B., Slawin A.M.Z., Huang W., Gather M.C., Samuel I.D.W., Zysman-Colman E. 1,3,4-Oxadiazole-based deep blue thermally activated delayed fluorescence emitters for organic light-emitting diodes. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 24772–24785. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08479
2. Ye H., Wu H., Chen L., Ma S., Zhou K., Yan G., Shen J., Chen D., Su S.-J. Synthesis, properties, calculations and applications of small molecular host materials containing oxadiazole units with different nitrogen and oxygen atom orientations for solution-processable blue phosphorescent OLEDs. *Electron. Mater. Lett.*, 2018, 14, 89–100. DOI: 10.1007/s13391-018-0011-8
3. Yusifova Yu.R., Firstova A.A. 1,3,4-Oxadiazoles: synthesis strategies and applications. *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*, 2025, 6(2), 88–111. Available at: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6013/view> (accessed 03.03.2026).
4. Voronin A.A., Fedyanin I.V., Chupakov A.M., Pivkina A.N., Muravyev N.V., Strelenko Y.A., Klenov M.S., Lumpert D.B., Tartakovsky V.A. 4H-[1,2,3]Triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxide and Its Salts: Promising Multipurpose Energetic Materials. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(9), 9401–9407. DOI: 10.1021/acsaem.0c01769
5. Kushwaha D., Tiwari V.K. Click Inspired Synthesis of 1,2,3-Triazole-linked 1,3,4-Oxadiazole Glycoconjugates. *J. Heterocycl. Chem.*, 2017, 54(4), 2454–2462. DOI: 10.1002/jhet.2845
6. Alkhalidi A.A.M., Abdelgawad M.A., Youssif B.G.M., El-gendy A.O., De Koning H.P. Synthesis, antimicrobial activities and GAPDH docking of novel 1,2,3-triazole derivatives. *Trop. J. Pharm. Res.*, 2019, 18(5), 1101–1108. DOI: 10.4314/tjpr.v18i5.27
7. Frohlichova Z., Tomascikova J., Imrich I., Kristian P., Danihel I., Bohm S., Sabolova D. Synthesis and properties of novel biologically interesting polycyclic 1,3,4-oxadiazoles containing acridine/acridone moieties. *Heterocycles*, 2009, 77(2), 1019–1035. DOI: 10.1002/chin.200928133
8. Beal D.M., Bryans J.S., Johnson P.S., Newman J., Pasquinet C., Peakman T.M., Ryckmans T., Wheeler S. Preparation of triazolobenzodiazepine derivatives as Vasopressin V1a antagonists. *Tetrahedron Lett.*, 2011, 52(45), 5913–5917. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.08.011
9. Karthikeyan M.S., Prasad D.J., Mahalinga M., Holla B.S. Antimicrobial studies of 2,5-dichloro-5-fluorophenyl containing oxadiazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2008, 43(1), 25–31. DOI: 10.1016/j.ejmech.2007.03.013
10. Kaur H., Kumar S., Vishwakarma P., Sharma M. Synthesis and antipsychotic and anticonvulsant activity of some new substituted oxadiazolylazetidinonyl/thiazolidinonylcarbazoles. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45(7), 2777–2783. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.02.060
11. Sharba A.H.K., Al-Bayati R.H., Aouad M. Synthesis of oxadiazoles, triazoles and triazole derived from benzo[b]thiophene. *Molecules*, 2005, 10(9), 1161–1168. DOI: 10.3390/10091161
12. Pitasse-Santos P., Sueth-Santiago V., Lima-Marco E.F. 1,2,4- and 1,3,4-Oxadiazoles as Scaffolds in the Development of Antiparasitic Agents. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, 29(3), 435–456. DOI: 10.21577/0103-5053.20170208
13. Li Z., Wang X. Synthesis and Biological Evaluation of 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *Indian J. Chem., Sect. B*, 2003, 42B, 941–944.
14. Rostom S.A.F., Shalaby M.A., El-Demellawy M.A. Design and Synthesis of Novel Anticancer Agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 2003, 38, 959–974. DOI: 10.1016/j.ejmech.2003.08.003
15. Nayak A.S., Baby G., Bhavani P.D., Madhukar G., Niharikha B., Sudha K. Design, microwave assisted synthesis and characterization of oxadiazoles. *World J. Pharm. Res.*, 2023, 12, 991–995. DOI: 10.20959/wjpr202313-29065
16. Hedrick J.L., Twieg R. Design of High-Performance Polymers for Electronic Applications. *Macromolecules*, 1992, 25, 2021–2025. DOI: 10.1021/ma00033a028
17. Lam K.S., Salmon S.E., Hersh E.M., Hrubby V.J., Kazmierski W.M., Knapp R.J. A New Type of Synthetic Peptide Library for Identifying Ligand-Binding Activity. *Nature*, 1991, 354, 82–84. DOI: 10.1038/354082a0



18. DeWitt S.H., Kiely J.S., Stankovic C.J., Schroeder M.C., Cody D.M.R., Pavia M.R. Diversomers – An Approach to Nonpeptide, Nonoligomeric Chemical Diversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1993, 90, 6909–6913. DOI: 10.1073/pnas.90.15.6909
19. Cankarova N., Krchnak V. Solid-Phase Synthesis Enabling Chemical Diversity. In: *Diversity-Oriented Synthesis: Basics and Applications in Organic Synthesis, Drug Discovery, and Chemical Biology*; Trabocchi A., Ed.; Wiley: N.Y., 2013, 201–252. DOI: 10.1002/9781118618110.ch7
20. Hwang J.Y., Choi H.S., Lee D.H., Gong Y.D. Solid-Phase Synthesis of 1,3,4-Oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Selective, Reagent-Based Cyclization of Acyldithiocarbamate Resins. *J. Comb. Chem.*, 2005, 7, 816–819. DOI: 10.1021/cc0500957

Received 27.04.2026

Approved after reviewing 20.05.2026

Accepted 28.05.2026



PROSPECTS FOR THE USE OF DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE FOR DIAGNOSTICS AND MONITORING OF METALS IN WATER BODIES IN THE IVANOVO REGION

D.V. Sitanov¹, P.B. Razgovorov², D.I. Blinov¹, D.A. Lebedev¹

Dmitry Vyacheslavovich Sitanov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Pavel Borisovich Razgovorov**, Doctor of Technical Sciences, Professor; **Daniil Igorevich Blinov**, Master's Student; **Denis Alexandrovich Lebedev**, Bachelor's Student

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, 7, Sheremetevsky pr., sitanov@isuct.ru

²Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr., razgovorovpb@ystu.ru

Keywords:

dielectric barrier discharge, optical emission spectroscopy, water bodies in the Ivanovo Region, identification of contaminants, metal monitoring

Abstract. The paper demonstrates the potential applications of optical emission spectroscopy. A dielectric barrier discharge is used as the excitation source. It is implemented on a 'Partsko' experimental device with a mica plate (frequency 1–50 kHz, voltage on electrodes 3–5 kV) for diagnostics and monitoring of pollutants, in particular metals, in natural water bodies. This physico-chemical method is innovative and promising for identifying and analysing sources of metal contamination in wastewater from industrial enterprises, agricultural organisations, domestic facilities, and transport infrastructure.

For citation:

Sitanov D.V., Razgovorov P.B., Blinov D.I., Lebedev D.A. Prospects for the use of dielectric barrier discharge for diagnostics and monitoring of metals in water bodies in the Ivanovo region // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 2. P. 120-130. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7273/view>

Introduction

Physico-chemical analytical methods, which based on the interaction of electromagnetic radiation with a substance, play a central role in modern science and technology. They enable the identification and quantitative analysis different substances composition. These methods provide valuable information about the structure and the physical and chemical properties of the materials under investigation without causing any damage. It makes them the reliable tools for a wide range of scientific research and industrial applications [1].

In particular, spectral methods are now used for much more than simply identifying substances. They play a vital role in fundamental research, enabling the assessment of atomic



and molecular structures, the study of the nature of intermolecular interactions, the kinetics of chemical reactions, and energy transfer processes [2, 3]. In materials science, spectroscopy ensures the analysis of alloy compositions and the quality of applied and cured coatings, as well as the monitoring of crystal growth processes. However, it is not an entire list of its practical applications [4, 5].

The widespread use of various spectral methods in solving a wide range of industrial, physicochemical, and everyday problems demonstrates their high effectiveness. In particular, during the 2020s, cost-effective X-ray fluorescence spectrometers became widely used for identifying jewellery at customs and verifying its quality and purity [6]. Among the current practical tasks, there is the analysis of residues of ancient artifacts by X-ray fluorescence spectrometry (*XRF*). Raman spectroscopy (spectroscopy of Raman scattering) is currently used to detect cancer biomarkers in tissues, for early diagnosis of diseases, and for improving treatment efficacy. Near-infrared spectroscopy (*NIR spectroscopy*) is used for the analysis of food composition and provides proper quality control and safety. Spectroscopic remote sensing techniques, such as *DOAS* (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*), allow the concentration of pollutants in the atmosphere to be determined with high accuracy and sensitivity.

The purpose of this research is to study the feasibility of using optical emission spectroscopy (*OES*), technically implemented by exciting electrons with a dielectric barrier discharge (*DBD*), for monitoring metal content to assess the quality of aqueous solutions and media, with the additional prospect of identifying potential sources of pollution. Since the liquid phase is directly subjected to analysis, this approach can also be successfully applied in the study of biological tissues, addressing scientific and practical problems related to the determination of the elemental composition of blood, urine, saliva, early diagnosis of health issues, and monitoring infection and/or poisoning.

Description of the experimental setup and procedures

OES used in conjunction with *DBD* is a powerful physicochemical tool for analysing the composition of samples [7]. However, to obtain reliable results, certain conditions should be observed and factors affecting the type and nature of the emission spectrum should be taken into account [8]. First of all, this concerns sample preparation. In our case, the experiments were conducted with liquid samples collected directly as environmental materials.

Natural samples are often contaminated (with fine particles of silt or sand, especially if the samples are taken from the bottom part of a water body). Therefore, before analysis, the liquids were filtered through paper filters and then allowed to stand at room temperature for 24 hours. The criterion for the acceptable degree of sample purification was the absence of visible contaminants on the filter paper when the analysed sample was passed through it.

Fig. 1 shows a diagram of the experimental apparatus.

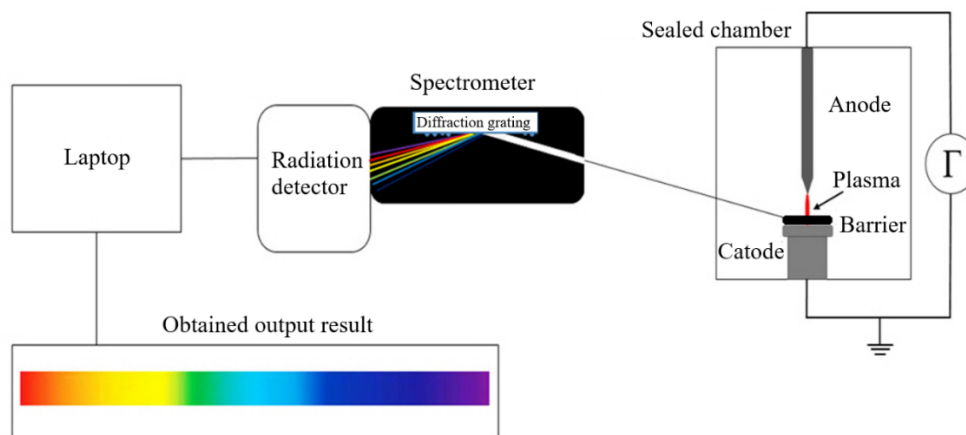


Fig. 1. Experimental setup for conducting research

A sealed transparent chamber with radiation extracted from it through a side opening was used for the experiment. A dielectric barrier was placed on the grounded stage of the cell; a fabric wetted with the liquid was placed on top of it; the liquid composition was being analysed for the presence of metals. The stage (cathode) and the second cylindrical electrode of the discharge system (anode) were made of stainless steel. Experiments were performed with anodes of various configurations, ranging from a sharpened tip to a flat-ended design with a base of varying surface area. The most effective option was an anode with a flat round base 4.0 mm in diameter. Under this condition, the discharge burned stably, and the fabric (the physical carrier of the object of study – the liquid) was not subjected to plasma destruction.

To implement a *DBD*, it is necessary to select a suitable dielectric barrier. Various materials were analysed for this purpose – glass, mica, and a silicone substrate. The best performance was demonstrated by a "Partsko" mica plate. For this plate, an optimal compromise was found between the electric strength and thickness, since an increase in barrier thickness reduces the intensity of the discharge emission. According to our estimates, the average operating time of one mica plate is 75 hours (sufficient for express analysis). In factory condition, such sheets withstood voltages of up to 20 kV across the discharge system electrodes while varying the frequency over a wide range. High frequencies were not used, which was due to the absence of a suitable high-voltage generator at this stage of the experiment. The generator *G* for the experiments (see Fig. 6) was constructed using a classic push-pull ZVS driver circuit with a fixed frequency; the frequency can be varied within the range of 1-50 kHz (by means of minor design modifications). In this work, a stable discharge without signs of spark breakdown was obtained at a frequency of 15 kHz using a cylindrical anode. The voltage across the electrodes was 3-5 kV, depending on the acquisition of a reproducible spectrum with sufficient emission intensity of characteristic metal lines. A mandatory requirement is the prevention of plasma (thermal) destruction of the fabric substrate. Due to its good liquid absorption, it serves as a carrier for the objects of study. The absence of fabric etching was monitored visually. The decision to use fabric as a carrier for the analysed liquid was intuitive. When the discharge was ignited, the liquid efficiently evaporated from the fabric, forming a vapor cloud of the analysed liquid in the interelectrode space. The strong electric fields in the interelectrode space facilitated the transfer of metal ions into the gas phase.



The proposed innovative physicochemical method for monitoring metal compounds in samples is fairly simple to implement. However, it has a drawback associated with the need to prevent etching of the fabric during the liquid analysis process. The short duration of the experiment (no more than 20-30 s) makes this drawback not critical ones in this case.

A portable small diffraction 55-mm spectrometer, model *CLMG-7206*, manufactured by *Gain Express* (People's Republic of China), was used for the experiments. The spectrometer does not require a separate power supply; it has small dimensions, and can be used in field conditions; its spectral operating range is 350-950 nm; the spectral resolution is 1.2 nm. A *Logitech HD Webcam C270* (1.3 MP) was used as a detector, providing automatic illumination correction and natural color reproduction. The resolving power of this camera allowed the authors to successfully record the resonance lines of metals in the emission spectra.

Main body

Within the framework of this study, two tasks of both purely scientific and applied nature have been set. The first of these involves the selection of objects for the development of an express method for monitoring metals in aqueous media and water bodies. The second task concerns with the acquisition of systematic spectral data that could be used as a basis for quantitative analysis. It also seems appropriate to determine the main list of elements that we shall consider potentially hazardous.

If the selection of trace elements necessary for the functioning of living beings is straightforward and clear (these are, primarily, *Fe*, *K*, *Na*, and *Mn*) [9], then for metals that have harmful effects, it is necessary to analyse the pathways of their entry into the human body or into plant stems and bark, as well as the corresponding sources of their elevated concentration.

Thus, the sources of lead (*Pb*) accumulation are industrial emissions (primarily from metallurgical enterprises involved in the processing of lead ores), transportation (vehicle emissions, especially in areas with heavy traffic), and agricultural chemicals (pesticides and fertilizers may contain lead as an impurity). Lead accumulates in the soil and can be absorbed by plant roots, particularly in acidic environments.

Cadmium (*Cd*) is often present in phosphorites used for fertilizer production, and when those are applied, it can be accumulated in the soil. Enterprises involved in the production (processing) of batteries, electroplating shops, and metallurgical plants can release cadmium into the environment. Cadmium is readily absorbed by plant roots from the soil and can accumulate in edible parts of plants, such as leaves and fruits.

Ore processing plants and coal-fired power plants are the main sources of mercury (*Hg*) emissions. Mercury compounds are also used as fungicides, which leads to soil contamination. Mercury, like any heavy metal, accumulates in plant leaves and can enter living organisms through the food chain. The uptake of mercury by roots from the soil is less significant but is entirely possible in heavily polluted industrial areas.

Enterprises producing stainless steel and nickel alloys, tanneries, and the textile industry release nickel (*Ni*) and chromium (*Cr*) into the environment. Coal and oil combustion leads to the release of nickel into the atmosphere. Nickel is absorbed by plant roots from the soil and can accumulate in leaves and seeds. The concentration of nickel in plants increases in acidic soils.



The main sources of copper (*Cu*) accumulation in soil include agricultural chemicals. Copper compounds are used as fungicides and pesticides. Frequent application of such products can lead to copper accumulation in the soil. It results in impaired root system development and reduced crop yields.

Metallurgical enterprises, electroplating industries, and the paint and coatings industry contaminate the environment with zinc (*Zn*). Vehicle exhaust, especially near roads with heavy traffic, can serve as a source of zinc, which settles onto soil and plants in the form of salts. The degree of zinc contamination strongly depends on the clay mineral content and the soil pH level (as pH increases, the degree of contamination decreases). Both excess and deficiency of zinc can negatively affect plant growth and development, as well as influence photosynthesis and chlorophyll synthesis.

The sources of strontium (*Sr*) contamination are also quite extensive. Those are accidental releases from nuclear industry facilities. Secondly, non-ferrous metallurgy enterprises processing strontium-containing ores, as well as some chemical industry enterprises and manufacturers of ceramic products and glass. Indeed, strontium can be used as an additive to improve the properties of porcelain and refractory materials. This type of contamination should also be taken into account in the production of phosphate fertilizers, since some types of phosphorites are enriched in strontium [10].

Thus, conducting periodic monitoring of heavy metals in the environment proves to be a highly relevant task. Such studies are being conducted [11], but they are generally of a particular nature. Samples are preliminarily collected, prepared, and only then subjected to analysis. Moreover, these purposes often require expensive reagents of high purity. The use of unconventional physicochemical research methods – OES using mobile discharge excitation setups at atmospheric pressure (e.g., *DBD*) will allow data on the presence of metals in samples to be obtained directly in the field.

To determine the concentration of metals in water bodies, the internal standard method was used [12]. Its implementation requires the appropriate calibration curves. To obtain these curves, we studied the emission spectra of dilute solutions of metal salts potentially presented in the collected samples.

To construct the calibration curves, spectral data were used for solutions of metal chlorides with concentrations of: 0.005; 0.010; 0.050; 0.100; 0.500; and 1.000 mg/L for each metal. The emission spectra obtained for the metals are presented in Table 1.

Table 1. Characteristic emission wavelengths of the studied elements

Item n/a	Analyzed metal	Selected emission wavelengths, λ , nm
1	Na	589
2	K	583
3	Fe	516; 432
4	Mn	403
5	Cu	589; 406
6	Zn	577
7	Pb	405
8	Cd	643
9	Ni	471
10	Sr	581; 472
11	Hg	546; 436



There is a list of selected emission wavelengths that unambiguously correspond to the excitation of a particular chemical element appearing in the spectrum.

Below there are the results of the analysis of samples collected from natural water bodies near the Uvod Reservoir in the vicinity of the localities of Yegoriy, Khudynino, and Mikshino, the Ivanovo region (Russia). Analysis of the emission spectra from samples collected near these localities showed that the main elements spectrally detected are lead, iron, zinc, and copper. The elements strontium and cadmium were not detected, even in trace amounts; therefore, chlorides of these metals were used as the internal standard.

Figs. 2-4 show the emission spectra for the test samples collected near the aforementioned localities.

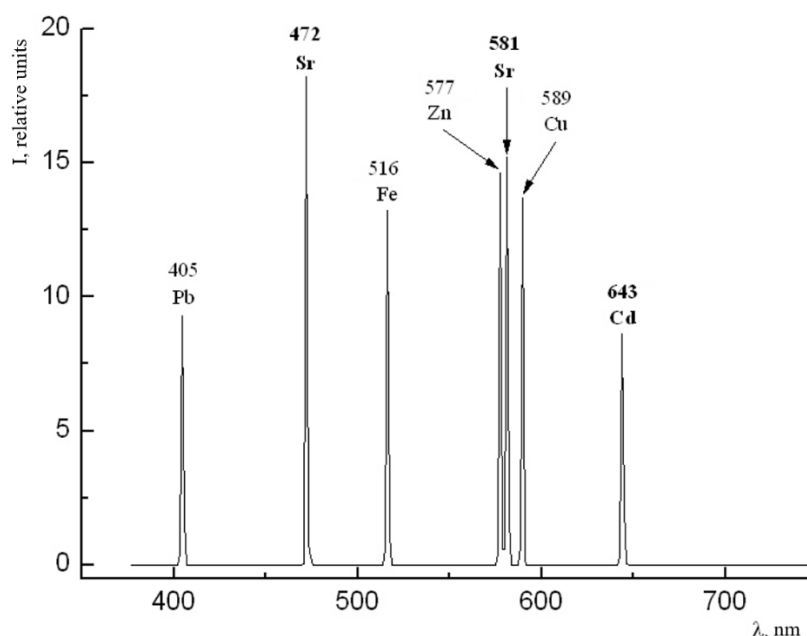


Fig. 2. Emission spectrum from a sample collected by the authors near the settlement of Yegoriy (the Ivanovo region, Russia).

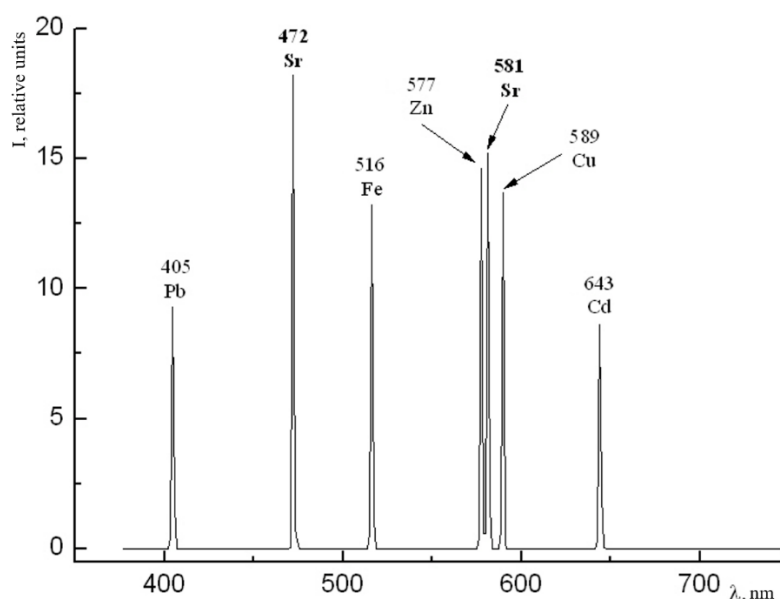


Fig. 3. Emission spectrum from a sample collected by the authors near the settlement of Khudynino (the Ivanovo region, Russia).

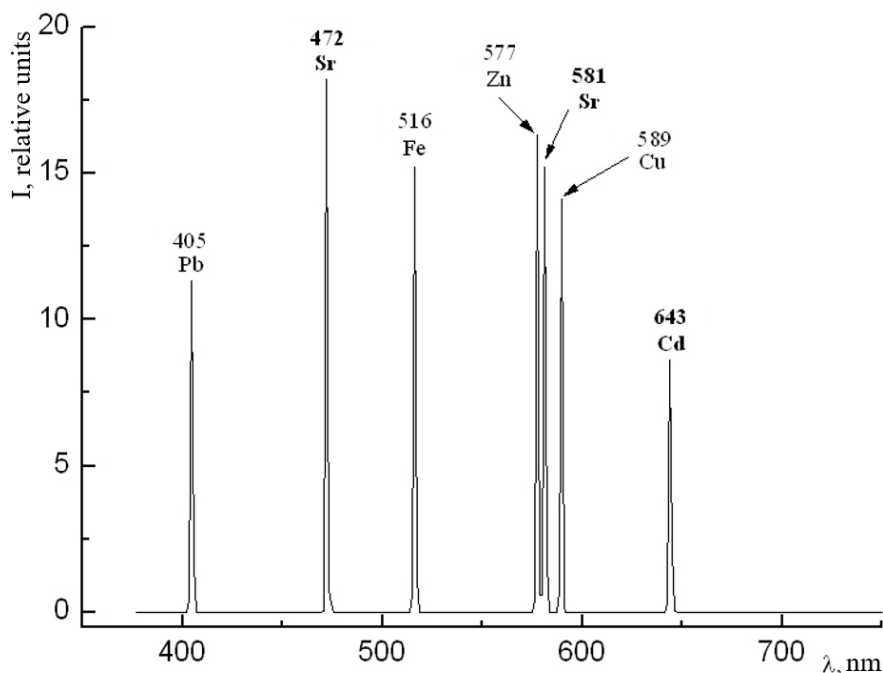


Fig. 4. Emission spectrum from a sample collected by the authors near the settlement of Mikshino (the Ivanovo region, Russia).

Figs. 2-4 show the lines of strontium (*Sr*) and cadmium (*Cd*) correspond to the emission of the internal standard – an additive specially introduced into the sample in the form of metal chlorides at a concentration of 1 mg/L.

The calibration curves (see Figs. 5, 6) were obtained for concentration values of the target metals in the range of 0.005...1.000 mg/L and, accordingly, for concentrations of the internal standard (*Sr* and *Cd*) equal to 1.000 mg/L. Matching the internal standard concentration for the experimental samples to that used for the calibration curves is the main condition for obtaining reliable quantitative results.

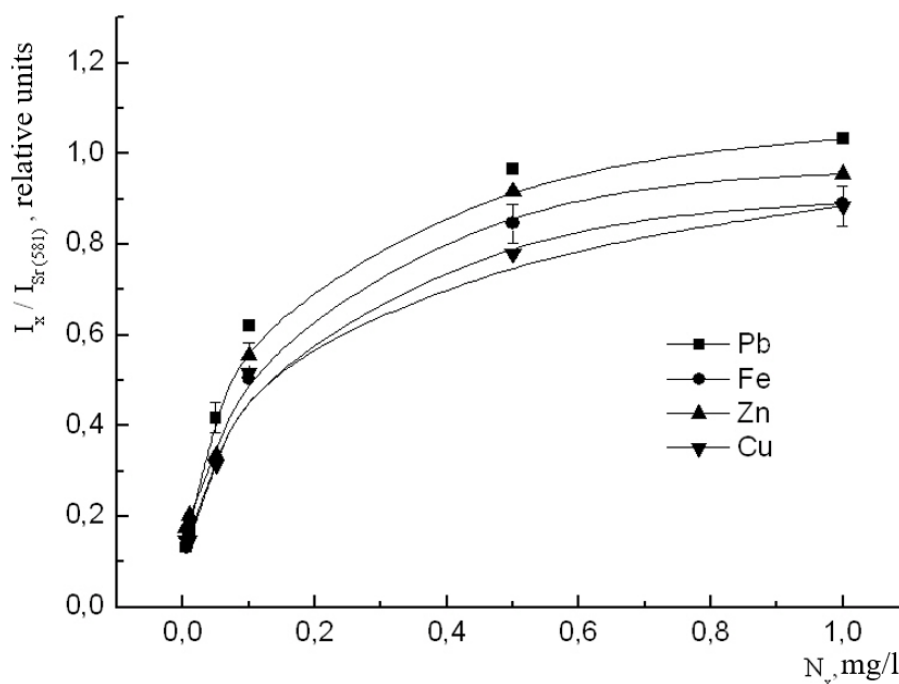


Fig. 5. Calibration curve; internal standard – strontium (*Sr*)

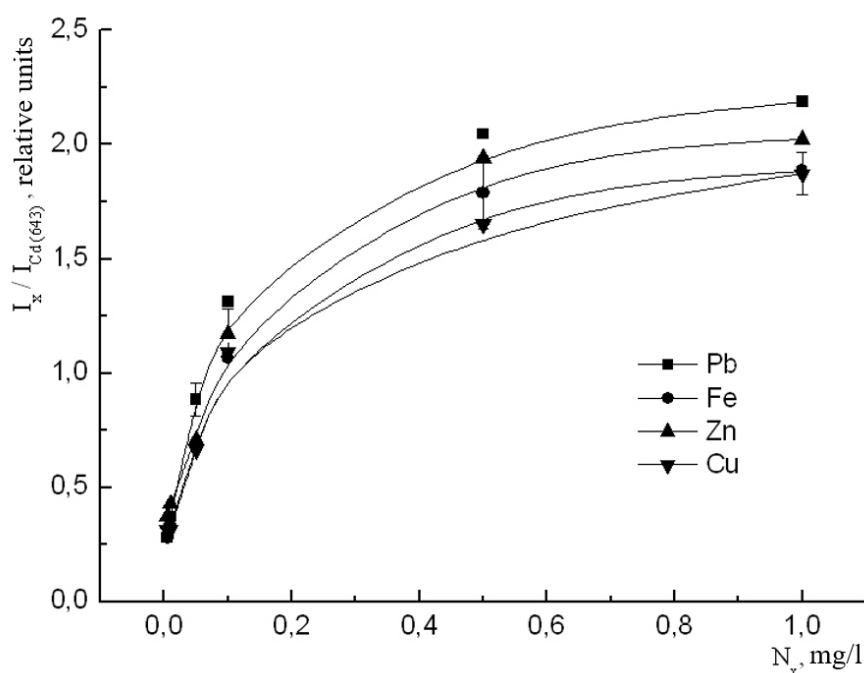


Fig. 6. Calibration curve; internal standard – cadmium (*Cd*)

In the calibration curves, N_x is the concentration of the chlorides of the corresponding salts. Therefore, a subsequent conversion to the metal concentration was performed using the chemical compound formula to obtain N_m . The use of salts as the internal standard is necessary to check the influence of the factor of different excitation probabilities of states on the emission intensities. Indeed, if processing data obtained using two different standards yields comparable results for metal concentrations in identical samples, it can be assumed that this factor will be automatically accounted for when implementing the internal standard method. However, it requires separate discussion.

Indeed, the emission intensity in emission spectroscopy depends on concentration and the excitation rate coefficient of the emitting state, which may be different for metals. This is an important aspect in the context of the proposed method; the following reasoning explains why the excitation rate coefficient (*ERC*) was not explicitly taken into account. The implementation of the internal standard method (actinometry method) involves constructing a dependence of the intensity ratio of the target component (I_{target}) on the concentration of the target metal (C_{target}). The *ERC* for each metal (*Pb*, *Fe*, *Zn*, *Cu*), for strontium (*Sr*) in one variant, and for cadmium (*Cd*) in the second, is implicitly accounted for in the calibration curve. Indeed, the *ERC* (the probability of excitation followed by emission) determines how efficiently an atom of a given metal transitions to an excited state under the action of plasma energy (in this case, *DBD*) and then emits a photon (here we assume that excited states decay via photon emission). This coefficient is closely related:

- to the probability that, upon collision with an electron, an atom will transition to a specific upper energy level;
- to the energy distribution of electrons in the plasma (factors of experimental temperature and electron concentration), i.e., the number of electrons responsible for exciting the atoms.



OES measures the emission, which is the result of all processes, including evaporation, atomization, ionization, excitation, and subsequent emission. Thus, the line intensity is a complex indicator.

Now we define the role of the internal standard. Within a single experiment (whether calibration or for an unknown sample), all analytes are subjected to the same conditions during DBD. This means that they experience the same energy input from the plasma; i.e., fluctuations in the DBD parameters (temperature, electron concentration, plasma geometry) for the elements under consideration will be comparable. On the other hand, in the ratio $I_{\text{target}}/I_{\text{Sr}}$, we are essentially dividing the intensity of the target metal included its ERC and plasma effects, by the intensity of strontium included its ERC and the same plasma effects. If the plasma parameters are not constant (e.g., temperature), this can lead to changes in the intensity of both the target metal and strontium. As a result, their ratio remains relatively constant despite changes in absolute intensities. Thus, the calibration curve $I_{\text{target}}/I_{\text{Sr}} = f(C_{\text{target}})$ will empirically reflect the combined effect of concentration, the ERC of the target metal, the ERC of strontium (the standard), and the influence of the DBD. It shows how the ratio of measured signals depends on the analytical quantity (concentration). The other factors affecting intensity are averaged out and compensated for through the use of the internal standard.

Based on the above, the concentrations of metals in various samples from water bodies of the Ivanovo region (Russia) were determined (see Table 2). The experimental data shown in Figs. 1-5 were used as the initial ones.

Table 2. The results of determining the concentration of metals in water samples collected from water bodies of the Ivanovo region (Russia) recalculated as the concentration of the pure metal (N_m)

The village of Yegoriy				
Metal in the sample	N_m , mg/l (Sr Standard)	N_m , mg/l (Cd Standard)	Average N_m value obtained using the two standards, mg/L	Maximum permissible concentration (MPC), mg/L
Lead	0.08±0.01	0.05±0.01	0.07±0.01	0.03
Iron	0.23±0.01	0.12±0.01	0.18±0.01	0.30
Copper	0.56±0.04	0.28±0.02	0.42±0.03	1.00
Zinc	0.46±0.03	0.15±0.01	0.31±0.02	1.00
The village of Khudynino				
Lead	0.07±0.01	0.05±0.01	0.06±0.01	0.03
Iron	0.33±0.02	0.12±0.01	0.23±0.02	0.30
Copper	0.64±0.05	0.20±0.02	0.42±0.03	1.00
Zinc	0.62±0.04	0.19±0.01	0.41±0.03	1.00
The village of Mikshino				
Lead	0.18±0.01	0.08±0.01	0.13±0.01	0.03
Iron	0.62±0.04	0.17±0.01	0.40±0.01	0.40
Copper	0.60±0.05	0.23±0.02	0.42±0.03	1.00
Zinc	0.63±0.05	0.23±0.01	0.43±0.03	1.00

Note: in all cases, metal chlorides were used to obtain calibration curves - $PbCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$.



The qualitative set of metals detected in samples taken from different localities turned out to be identical. It is explained by the fact that the water bodies are connected by a single system (the Uvod Reservoir, the Ivanovo region, Russia). However, the quantitative composition of metals in the analyzed samples proved to be different. In particular, the results obtained at Mikshino (the Ivanovo region, Russia) indicate a significant exceedance of the maximum permissible concentration (MPC) for lead. It is characteristic that the MPC values applied were those for drinking water as well as for water bodies used for domestic and economic purposes [11].

Conclusions

The use of OES in practical combination with DBD implemented at atmospheric pressure will allow a range of pollutants, such as heavy metals in natural water samples from the Ivanovo region, Russia, to be detected with a sufficient degree of accuracy. The sensitivity of the proposed physicochemical analytical method is at the level of the maximum permissible concentration of the pollutant. The implementation of this approach proves to be highly promising from a practical standpoint. Moreover, it serves as a basis for designing mobile portable devices necessary for environmental monitoring.

References

1. **Goodilin D.Yu.** Optical emission spectroscopy of glow discharge: capabilities of the method and equipment. *Laboratory and Production*. 2021, 1 (16), 54-61. DOI: 10.32757/2619-0923.2021.1.16.54.61.
2. **Golubyatnikov G.Yu., Koshelev M.A., Tsvetkov A.I., Fokin A.P., Ananichev A.A., Glyavin M.Yu., Tretyakov M.Yu.** Application of gyrotrons for molecular gas spectroscopy. *News of universities. Radiophysics*. 2022, 65(3), 169-183. DOI: 10.52452/00213462_2022_65_03_169.
3. **Rothbart N., Stanley V., Koczulla R., Jarosch I., Holz O., Schmalz K., Hübers H.-W.** Millimeter-wave gas spectroscopy for breath analysis of COPD patients in comparison to GC-MS. *J. Breath Res.* 2022, 16, 46001-46015. DOI: 10.1088/1752-7163/ac77aa.
4. **Krähling T., Müller S., Meyer C., Stark A.-K., Franzke J.** Liquid electrode dielectric barrier discharge for the analysis of solved metal. *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, 26(10), 1974-1978. DOI: 10.1039/c1ja10138b.
5. **Tombrink S., Müller S., Heming R., Michels A., Lampen P., Franzke J.** Liquid analysis dielectric capillary barrier discharge. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010, 397(7), 2917-2922. DOI: 10.1007/s00216-010-3844-z.
6. **Luchinin V., Kolyadin A., Yagudayev Yu., Ilyin S.** Diamond of electronic quality. Innovations. Investments. Creative projects. *Electronics: Science, Technology, Business*. 2023, 4 (225), 70-89. DOI: 10.22184/1992-41782023.225.4.70.89.
7. **Sitanov D.V., Blinov D.I.** Metal content monitoring in the biological structures. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2024, 5(1), 137-144. <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2024-5-1>
8. **Bae G.T., Kim J.Y., Kim D. Y., Jung E. Y., Jang H. J., Park Ch.-S., Jang H., Lee D.H., Lee H.-K., Tae H.-S.** Potential Application of Pin-to-Liquid Dielectric Barrier Discharge Structure in Decomposing Aqueous Phosphorus Compounds for Monitoring Water Quality. *Materials*. 2021, 14 (24), 7559-7571. DOI: 10.3390/ma14247559.
9. **Davletshina G.I., Fridland S.V.** The influence of mineral composition of drinking water on the health of the population of Magnitogorsk. *Life Safety*. 2010, 11 (119), 15-19.
10. **Kazakova N.A., Sadretdinova L.R., Mukhametshin A.A.** Study of soils in the territories of industrial enterprises for the presence of heavy metals. *Eurasian Union of Scientists*. 2019, 12-2 (69), 9-13.



11. Izvekova T.V., Gusev G.I., Gordina N.E., Sitanov R.D., Gushchin A.A. Assessment of the impact of a sludge storage facility for iron-containing waste on environmental components. *News of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*. 2024, 11 (67), 145-153. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7140.
12. Khrushchev A.Yu., Akmaev E.R., Bondarenko V.O., Metlin A.E. Use of potassium hexacyanoferrate (III) as an internal standard in the quantitative determination of ketoprofen by Raman spectroscopy. *Agrarian science*. 2020, 1, 13-16. DOI: 10.32634/0869-8155-2020-334-1-13-16.

Received 02.03.2026

Approved after reviewing 10.04.2026

Accepted 23.04.2026



Scientific article

UDC 546.881.3:54.03

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-2-131-142

MECHANOCHEMICAL TREATMENT OF SHOT-BLASTING CLEANING PRODUCTS OF V–Al MASTER ALLOY INGOTS FOR SYNTHESIS OF Al-BASED COMPOSITES

M.N. Baklanov^{1*}, D.A. Eselevich¹, V.G. Shevchenko¹, S.V. Kobyakov²,
N.A. Popov¹

Maxim Nikolaevich Baklanov; Danil Aleksandrovich Eselevich, Candidate of Chemical Sciences; Vladimir Grigorievich Shevchenko, Doctor of Chemical Sciences; Stanislav Vadimovich Kobyakov; Nikolai Alexandrovich Popov, Candidate of Chemical Sciences

¹Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 91 Pervomayskaya St., Yekaterinburg, 620077, Russia;

²Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, 19 Ulitsa Mira, Yekaterinburg, 620062, Russia.

baklanov_mn@vsmpo-avisma.ru, diablohulk@gmail.com, shevchenko@ihim.uran.ru, pipupgradepip@mail.ru, n168@mail.ru

Keywords:

aluminum,
amorphization,
shot-blasting dust,
dispersion-strengthened
composite, reactivity

Abstract. The paper demonstrates an effective possibility of using waste (shot-blasting dust) from the production of V–Al master alloys for obtaining the dispersion-strengthened composite materials based on aluminum. An analysis of the chemical, phase, and granulometric composition of dust from VnAl-65 and VnAl-1 master alloys has been conducted. To increase the reactivity, the shot-blasting dust (SBD) was subjected to mechanical activation in a planetary mill with the establishment of the optimal processing time. It significantly reduces the average particle size up to 8 μm with an increase in specific surface area by several times and induces amorphization of Al₂O₃. According to XRD analysis and electron microscopy, during the sintering of mixtures (Al + SBD_{VnAl-65}, Al + SBD_{VnAl-1}), a composite material is formed. Moreover, strengthening intermetallic compounds (Al₃V, Al₂₃V₄ and Fe₄Al₁₃) are uniformly distributed in the aluminum matrix – a solid solution of V in Al.

For citation:

Baklanov M.N., Eselevich D.A., Shevchenko V.G., Kobyakov S.V., Popov N.A. Mechanochemical treatment of shot-blasting cleaning products of V–Al master alloy ingots for synthesis of Al-based composites // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 2. P. 131-142. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7273/view>

Introduction

During the production of master alloys for titanium alloys at JSC "Uralredmet" (the Sverdlovsk region, Verhnyaya Pishma, The Russian Federation) there is generation and accumulation of disperse dust after filtration in the ventilation system of shot-blasting units.



Those are in use in the manufacture of components for the aerospace industry, defense equipment, shipbuilding, and chemical engineering [1]. The products of shot-blasting cleaning of master alloys are not further utilized and recycled. Due to the absence of comprehensive technologies for their processing for subsequent reintroduction into production and the lack of capabilities for enterprises to master more advanced reprocessing stages, this industrial by-product does not find wide application at domestic metallurgical enterprises [2].

On the one hand, the processing of disperse industrial by-products and their remelting are complex technological stages in the involvement of waste in the production of high-quality master alloys, alloys, and special additives. It is complicated by the variable composition and metallurgical properties of the dust, its explosion, and fire hazard. It also applies to the processing of disperse material from the filter unit after cleaning master alloy ingots of various compositions in shot-blasting machines at JSC "Uralredmet".

On the other hand, the products of processing master alloy ingots (V, Mo, Ti with Al) could be applied in the manufacture of new composite alloys and materials due to the rather high content of intermetallic compounds. For example, in [3], a composite alloy of the Al–V system was obtained; aluminum acts as the matrix and the intermetallic compound Al_3V acts as the reinforcing component.

The initial state of the powder mixture is important for controlling the processes of reactive sintering of the components of the Al–V system. Mechanical activation through the processing of powders in high-energy attritors is a method of intensifying technological processes for obtaining materials [4, 5]. During this process, a reduction in particle size and an increase in their specific surface area occur, along with mixing and accumulation of structural defects in the crystal lattice, and the formation of chemical compounds. For example, it occurs in the synthesis of a composite material based on an aluminum–vanadium alloy [6]. In [7], the efficiency of mechanical activation depends on the type of mill, the energy intensity of the process, and the processing time. For example, excessive grinding can lead to welding of particles and the formation of difficult-to-separate agglomerates (the mechanic-welding effect) [5]. Therefore, the search for optimal grinding conditions will contribute to the efficiency of the subsequent synthesis of the functional material.

Current trends in the global metallurgical industry demonstrate a shift toward sustainable development and the circular economy. Indeed, the processing of technogenic waste is becoming one of the most important tasks for preserving the resource base and reducing environmental impact [8]. For example, PJSC MMC Norilsk Nickel (The Russian Federation), successfully implemented the projects for the recycling of tailings from metallurgical production. It confirms the effectiveness of incorporating secondary raw materials into economic circulation [9].

Our previous studies [10] confirmed the fundamental feasibility of using shot-blasting dust from the V–Al master alloy as a feedstock for obtaining an aluminum-matrix composite. However, to optimize the composition and structure of the final materials, a detailed investigation of fractional composition of shot-blasting dust influence (SBD), mechanical activation conditions, and heat treatment is required.



The purpose of this study is to optimize the method of using disperse waste (shot-blasting dust) generated during the production of V–Al master alloys for obtaining aluminum-based composite materials with high functional properties. The objectives of the study are: analysis of the chemical, phase, and granulometric composition of shot-blasting dust from VnAl-1 and VnAl-65 master alloys; investigation of the effect of mechanical activation (grinding in a planetary mill) on the morphology, dispersity, and phase composition of dust particles; optimization of the synthesis method for new composite materials using shot-blasting dust, and elucidation of the strengthening mechanisms of the aluminum matrix during sintering.

Methods of investigation and sample preparation

For the study, shot-blasting dust from master alloys of grades VnAl-65 with a high vanadium content (65 wt. %) and VnAl-1 (V – 70 wt. %) was used.

The phase composition of the samples (initial SBD and synthesized composites) was investigated using a STADI-P powder X-ray diffractometer (STOE, Germany) with $\text{CuK}\alpha_1$ radiation, using the PDF-2 X-ray diffraction data library (Release 2009). Quantitative phase analysis was performed by the Rietveld method using the MAUD (Material Analysis Using Diffraction) software [11]. To study the surface morphology of powder mixture particles and sintered materials, an analytical scanning electron microscope TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) with an energy-dispersive X-ray (EDX) analyzer was used.

The granulometric composition was determined using a Horiba LA 950 laser particle size analyzer (Horiba, Japan) by the method of scattering and detection of reflected/refracted laser light. Chemical analysis was performed by atomic emission spectroscopy on a JY-48 inductively coupled plasma spectroanalyzer. The specific surface area of dust particles was estimated by the low-temperature nitrogen adsorption method (BET method) on a TriStar 3000 automatic analyzer (Micromeritics, USA).

To reduce the particle size of SBD and increase its reactivity, we grind it in a GEFEST-2 planetary-centrifugal mill. Zirconium oxide was used as the material for the drum lining and for the grinding balls with a diameter of 5 mm. Subsequent tableting was performed on a PGD-400 manual hydraulic press with a force of 7 tons (pressure 180 bar) in a mold with a diameter of 10 mm. Thereafter, the samples were sintered in a laboratory furnace under a vacuum of $3 \cdot 10^{-4}$ Pa with an overpressure of Ar of 151 kPa at a temperature of 750 °C with a holding time of 30 min. The hardness of the annealed samples was studied by the Vickers method on a PMT-3M microhardness tester with an applied load of 0.1 kg.

Materials and their characteristics

The production of V–Al master alloys is based on the exothermic reaction of aluminothermic reduction of metal oxides with a reductant according to the following reactions [12, 13]:





As a result, a dense ingot is obtained from the charge material in a lined crucible, with slag (Al_2O_3) located in the upper layer.

According to [14], the master alloy is the intermetallic compound V_3Al with a hexagonal structure. It is presented in the equilibrium phase diagram of the V–Al system [13]. To remove slag inclusions and oxide films from the ingot surface, automated cleaning is made in a shot-blasting unit. The abrasive material used is chilled cast steel shot with a particle size of 0.5–0.7 mm. At the shot-blasting cleaning stage, a large amount of disperse material accumulates in the dust collection filter – SBD.

Indeed, SBD is not involved in the subsequent (secondary) production cycle and is not processed. Due to the high cost of recycling, it is stored in the enterprise warehouses and considered as waste. According to plant analyses of elemental composition, the shot-blasting dust contains components based on vanadium, aluminum, and iron. The amount of waste generated reaches 500–1000 kg monthly.

Fig. 1 shows the morphology of shot-blasting dust from VnAl-65 (a) and VnAl-1 (b) master alloys.

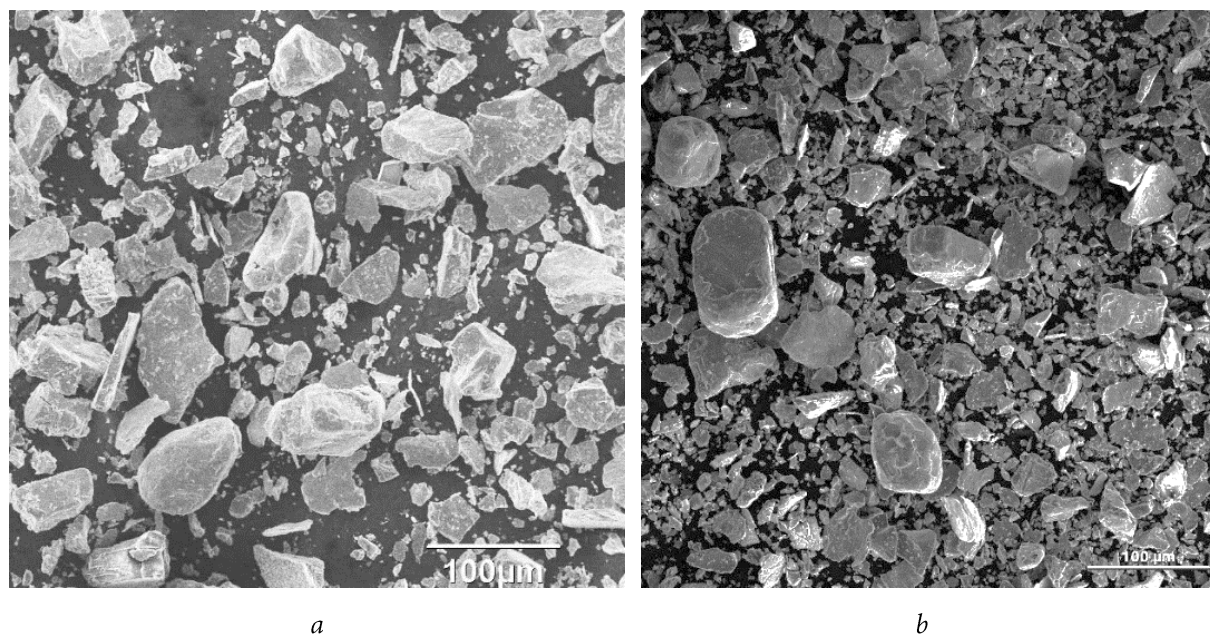
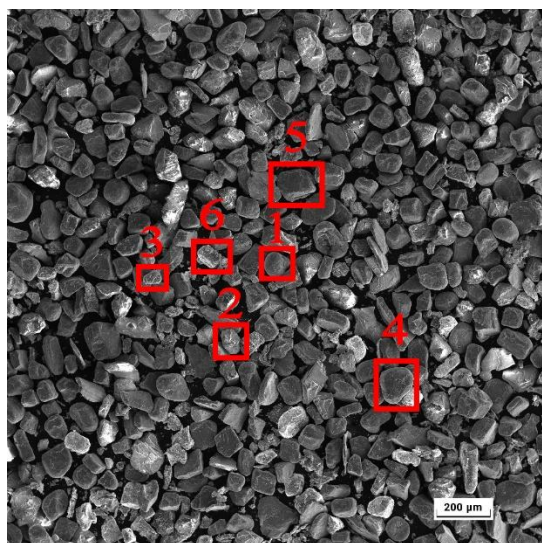


Fig. 1. Micrographs of SBD from master alloys: a) VnAl-65; b) VnAl-1.

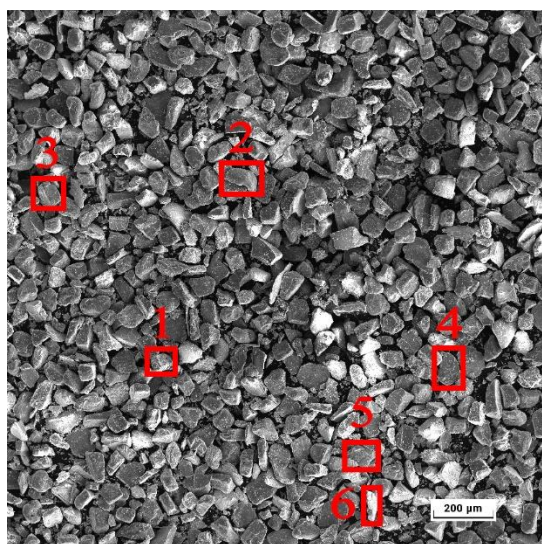
However, there are a lot of fine dust fractions and particles with sizes greater than several tens of micrometers. They have an irregular, fragmental shape with a developed rough surface. The large particles have a lamellar structure.

For a more detailed morphological analysis of the distribution of SBD components depending on their chemical composition and size, the industrial by-product was sieved through sieves (mesh size: 0.063 mm, 0.04 mm) with separation of particles into fractions: greater than 63 μm , from 40 to 63 μm , and less than 40 μm . Figs. 2 and 3 present the results of the sieve analysis of shot-blasting dust from both master alloys with EDX analysis.

*a*

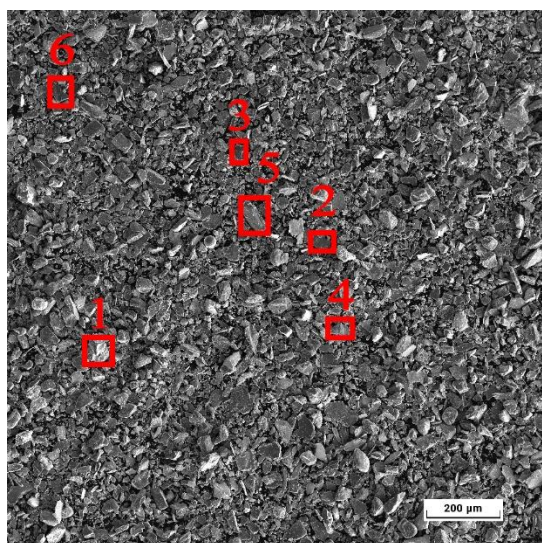
EDX analysis regions (mass %):

- 1) – 4.2 Al, 4.7 O, 1.9 V, 89.3 Fe;
- 2) – 49.8 Al, 47.5 O, 0.8 V, 2 Fe;
- 3) – 21.7 Al, 13.8 O, 61.9 V, 2.6 Fe;
- 4) – 16.7 Al, 10.3 O, 60.3 V, 12.7 Fe;
- 5) – 13.7 Al, 9.8 O, 72.9 V, 3.6 Fe;
- 6) – 18.2 Al, 18.7 O, 59.6 V, 3.5 Fe.

*b*

EDX analysis regions (mass %):

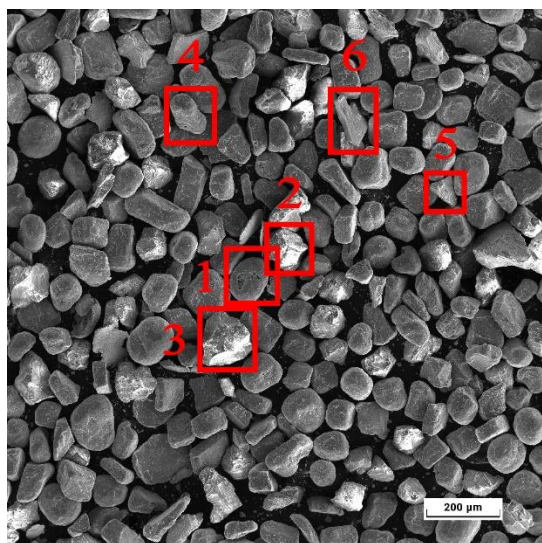
- 1) – 45.9 Al, 37.6 O, 3.1 V, 13.4 Fe;
- 2) – 5.2 Al, 4.9 O, 4.5 V, 85.4 Fe;
- 3) – 23 Al, 7.7 O, 65.8 V, 3.5 Fe;
- 4) – 26.1 Al, 7.3 O, 65.2 V, 1.4 Fe;
- 5) – 23.3 Al, 6.6 O, 65 V, 5.2 Fe;
- 6) – 6.3 Al, 5.5 O, 3.7 V, 84.5 Fe.

*c*

EDX analysis regions (mass %):

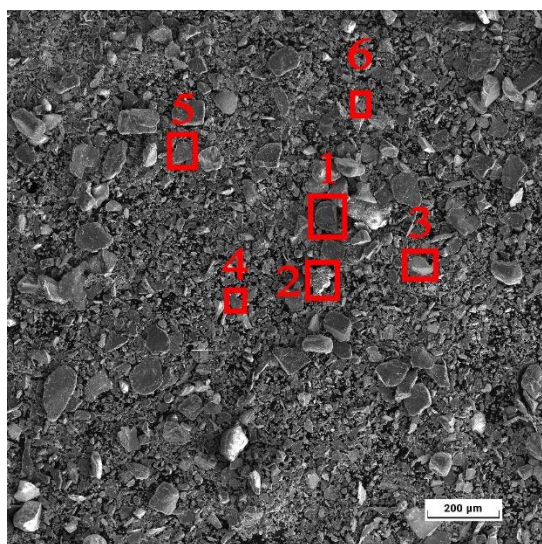
- 1) – 38.3 Al, 46.2 O, 11.8 V, 3.7 Fe;
- 2) – 1.1 Al, 0.7 O, 1.4 V, 96.8 Fe;
- 3) – 28.7 Al, 4.9 O, 64.1 V, 2.3 Fe;
- 4) – 2.6 Al, 1.8 O, 3.8 V, 91.8 Fe;
- 5) – 17.8 Al, 9.5 O, 68.4 V, 4.2 Fe;
- 6) – 18.4 Al, 9.2 O, 70.9 V, 1.5 Fe.

Fig. 2. Morphology and EDX analysis of shot-blasting dust particle fractions from VnAl-65 master alloy depending on the fraction: a) > 63 μm; b) 40–63 μm; c) < 40 μm.

*a*

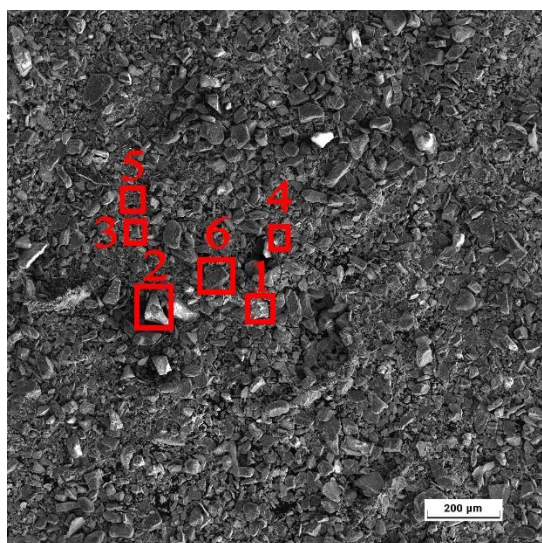
EDX analysis regions (mass %):

- 1) – 2.7 Al, 2.7 O, 4.1 V, 90.5 Fe;
- 2) – 49.4 Al, 47 O, 1.5 V, 2.1 Fe;
- 3) – 54.9 Al, 33.2 O, 1.6 V, 10.3 Fe;
- 4) – 15.5 Al, 16.3 O, 47.3 V, 20.9 Fe;
- 5) – 46.1 Al, 47.6 O, 2.0 V, 4.4 Fe;
- 6) – 20.7 Al, 25.3 O, 32.4 V, 21.6 Fe.

*b*

EDX analysis regions (mass %):

- 1) – 26.2 Al, 5.8 O, 65.2 V, 2.8 Fe;
- 2) – 47.4 Al, 41.5 O, 3.4 V, 7.6 Fe;
- 3) – 44.8 Al, 44 O, 3.7 V, 7.5 Fe;
- 4) – 3.7 Al, 5 O, 3.1 V, 88.1 Fe;
- 5) – 3.1 Al, 4.4 O, 3.7 V, 88.9 Fe;
- 6) – 49.5 Al, 42.5 O, 1.9 V, 6.1 Fe.

*c*

EDX analysis regions (mass %):

- 1) – 58.2 Al, 36.7 O, 2.2 V, 2.9 Fe;
- 2) – 56.1 Al, 42.5 O, 0.5 V, 0.9 Fe;
- 3) – 27.4 Al, 8.9 O, 59.1 V, 4.6 Fe;
- 4) – 46.7 Al, 44.8 O, 3.4 V, 5.2 Fe;
- 5) – 5.7 Al, 6.0 O, 4.2 V, 84.1 Fe;
- 6) – 6.7 Al, 9.2 O, 67.8 V, 16.3 Fe.

Fig. 3. Morphology and EDX analysis of shot-blasting dust particle fractions from VnAl-1 master alloy depending on the fraction: a) $> 63 \mu\text{m}$; b) $40\text{--}63 \mu\text{m}$; c) $< 40 \mu\text{m}$.



According to X-ray phase analysis of SBD from VnAl-65 master alloy (Fig. 4a), it is a mechanical mixture of the composition: 50 wt. % Al_2O_3 , 38 wt. % V_3Al , 8 wt. % Fe and 4 wt. % Fe_2O_3 . VnAl-1 is in the following form: 47 wt. % Al_2O_3 , 42 wt. % V_3Al , 8 wt.% Fe, and 3 wt.% Fe_2O_3 (Fig. 4b).

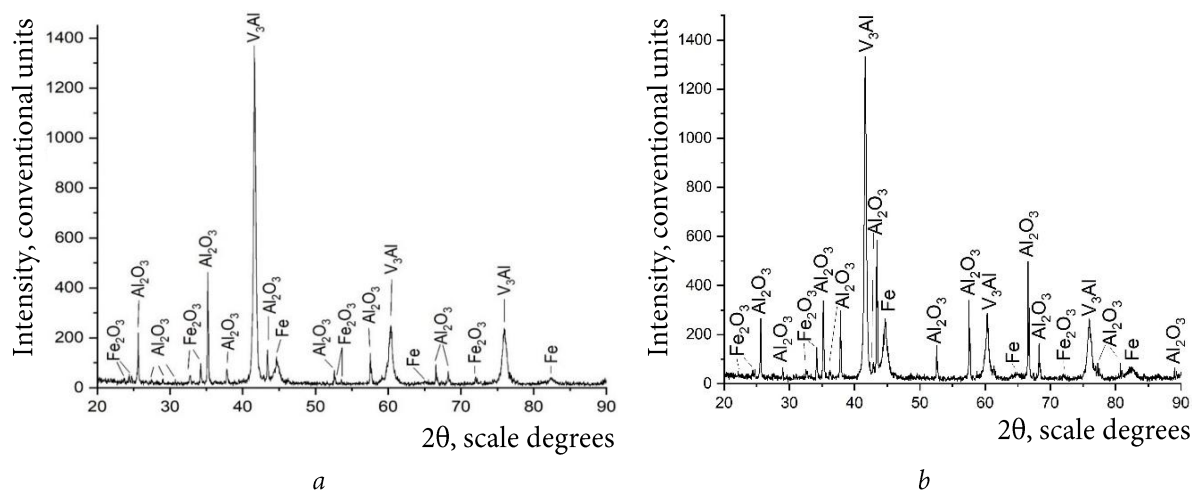


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of SBD from VnAl-65 (a) and VnAl-1 (b) master alloys.

Chemical analysis of SBD from VnAl-65 master alloy showed a content of V – 34.3 wt.%, Fe – 10.7 wt.%, O – 22.3 wt.%, Al – 32.2 wt.%, and accompanying impurities at the level of a few hundredths of a percent. In the case of VnAl-1: V – 38.5 wt.%, Fe – 10.1 wt.%, Al – 31.1 wt.%, O – 19.8 wt.%, and other impurities are in similar amounts.

By analogy with the study of particle morphology using an electron microscope depending on the particle fraction (Figs. 2, 3), X-ray phase analysis of the phase distribution in the composition of SBD from VnAl-65 and VnAl-1 master alloys after sieving was performed (Table 1).

Table 1. Fractional and X-ray phase composition before and after sieving.

SBD fraction size, μm	Content of fractions after sieving, %	V_3Al , wt.%	Al_2O_3 , wt.%	Fe, wt.%	Fe_2O_3 , wt.%
VnAl-65					
Initial	100	38	50	8	4
< 40	71.4	32	63	3	2
40 - 63	10.2	28	66	4	2
> 63	18.4	25	67	6	2
VnAl-1					
Initial	100	42	47	8	3
< 40	72.1	36	60	3	1
40 - 63	11.6	32	63	4	1
> 63	16.3	29	64	6	1

According to Table 1 and Figs. 2 and 3, the main content in $\text{SBD}_{\text{VnAl-65}}$ consists of particles with a fraction size of < 40 μm , accounting for 71.4%, with larger particles (> 63 μm) present in an amount of 18.4%. X-ray phase analysis showed an increase in the Al_2O_3 component with increasing particle size by approximately 25%. It is accompanied by a simultaneous decrease in the amount of the intermetallic compound V_3Al . In the case of $\text{SBD}_{\text{VnAl-1}}$, a similar trend is observed. Predominantly, this mixture contains about 72.1% of particles with a size < 40 μm ,



and 16.3% of larger particles ($> 63 \mu\text{m}$). The amount of Al_2O_3 also increases with increasing particle size while the V_3Al content decreases.

Experimental results

To reduce the particle size and increase their reactivity, SBD from VnAl-1 and VnAl-65 master alloys was subjected to grinding in a planetary-centrifugal mill. The grinding was at a speed of 1300 rpm in four time modes: 10, 30, 60, and 120 min. The average particle size of the initial shot-blasting dust from each of the master alloys was about $16 \mu\text{m}$. Table 2 presents the results of studying the effect of grinding duration on the average particle size using the example of shot-blasting dust from VnAl-1 master alloy.

Table 2. Effect of mechanical activation time on the average particle size of $\text{SBD}_{\text{VnAl-1}}$.

Grinding time, min.	Average particle size, μm
0	16.0
10	10.0
30	9.5
60	7.8
120	10.0

According to Table 2, the grinding efficiency of $\text{SBD}_{\text{VnAl-1}}$ samples is achieved at a processing time of 60 min. In this case, the average particle size reaches a level of about $7.8 \mu\text{m}$, with an increase in specific surface area by almost 6.5 times ($S_{\text{sp},0} = 0.2925$; $S_{\text{sp},60} = 1.9048$). Increasing the processing time to 120 min leads to the opposite effect – an increase in the average size to about $10.0 \mu\text{m}$ due to particle agglomeration. In the case of SBD from VnAl-65 master alloy, a similar pattern is observed. The optimal grinding time was 60 min; the average particle size reached $8 \mu\text{m}$ with a change in specific surface area from 0.3561 to $1.8834 \text{ m}^2/\text{g}$.

According to X-ray phase analysis, during the mechanochemical activation, a change in the content of components in the $\text{SBD}_{\text{VnAl-1}}$ mixture occurs. However, before grinding, as noted in Fig. 4b they were as follows: Al_2O_3 - 47 wt.%, V_3Al - 42 wt.%, Fe - 8 wt.%, Fe_2O_3 - 3 wt.%; after grinding they were as follows: Al_2O_3 - 32 wt.%, V_3Al - 52 wt.%, Fe - 10 wt.%, Fe_2O_3 - 6 wt.%. As a result, Al_2O_3 content decreased by more than 30%. This is explained by the fact that under high-energy impact, a thin layer of amorphous aluminum oxide is formed on the particle surface, i.e., a process of Al_2O_3 amorphization occurs [5; 15]. Simultaneously, the diffraction pattern shows an increase in the intensity of peaks from Fe_2O_3 , Fe, and the intermetallic compound V_3Al . For $\text{SBD}_{\text{VnAl-65}}$ a similar trend is observed. Indeed, before grinding (Fig. 4a) the phase composition was as follows: Al_2O_3 - 50 wt.%, V_3Al - 38 wt.%, Fe - 8 wt.%, Fe_2O_3 - 4 wt.%; after grinding: Al_2O_3 - 35 wt.%, V_3Al - 46 wt.%, Fe - 12 wt.%, Fe_2O_3 - 7 wt.%.

The next step was the synthesis of the composite material. For this purpose, mixtures were prepared containing 5% $\text{SBD}_{\text{VnAl-1}}$ (before and after grinding) and 95% Al in the form of APZh grade powder. Aluminum powder of the APZh grade has a spherical and tear-drop shape with a smooth surface, characteristic of powders obtained by inert gas atomization. The average particle size of the powder is about $52.5 \mu\text{m}$; a specific surface area of $0.19 \text{ m}^2/\text{g}$. These compositions were pressed into tablets with a diameter of 10 mm, a thickness is 6 mm, and a mass is 2 g; sintered in a vacuum furnace at 750°C in argon with a holding time of 30 min. X-ray phase analysis of the sintered samples showed that the material obtained from unmilled



SBD_{VnAl-1} consists of 88 wt.% Al, 9 wt.% Al₂₃V₄, 2 wt.% Al₃V and 1 wt.% Fe₄Al₁₃. The sample with milled SBD_{VnAl-1} affected the amount of identified phases: 85 wt.% Al, 10 wt.% Al₂₃V₄, 3 wt.% Al₃V and 2 wt.% Fe₄Al₁₃. In both cases, no crystalline oxide phases were detected.

The synthesis of the composite material is under similar conditions from mixtures of APZh and VnAl-65 (before and after grinding). XRD analysis showed results similar to those for the Al + SBD_{VnAl-1} samples, differing only slightly in quantitative terms: without grinding – 89 wt.% Al, 8 wt.% Al₂₃V₄, 1 wt.% Al₃V and 2 wt.% Fe₄Al₁₃; after grinding – 87 wt.% Al, 9 wt.% Al₂₃V₄, 2 wt.% Al₃V and 2 wt.% Fe₄Al₁₃. Thus, the introduction of SBD after grinding affects the reduction of Al and Al₃V content and the increase in the amounts of Al₂₃V₄ and Fe₄Al₁₃ in the composite. It indicates an increase in the reactivity of the shot-blasting dust due to mechanical activation.

The absence of Fe₂O₃ in the structure of the sintered samples is explained by the fact that during synthesis, a thermite reaction occurs between liquid aluminum and iron oxide [16]:



Metallic iron, having reacted with liquid aluminum, forms an intermetallic compound of composition Fe₄Al₁₃ [17, 18]. It is in good agreement with the general principles of processing iron-containing waste from non-ferrous metallurgy. As noted in the review [18], combined pyro-hydrometallurgical methods allow efficient extraction of iron from slags and its conversion into valuable compounds. In our study, the thermite reaction (3) and the subsequent interaction of iron with aluminum (4) demonstrate the implementation of a similar approach in solid-phase synthesis. It agrees with the work of [19]. Also, the grinding of SBD noticeably affected the phase formation processes of the composites: the transition at 750 °C of the intermetallic compound V₃Al (peritectic T_{formation} 1360 °C) into Al₂₃V₄ (T_{peritectic formation} 736 °C), i.e., a dissolution process of V₃Al in Al took place. The interaction at the phase boundaries (V₃Al / Fe₂O₃ / Al₂O₃ / Al) contributes to the formation of a heterogeneous structure of the material.

Fig. 5 shows micrographs of the surface of the composites Al + SBD_{VnAl-1} (a) and Al + SBD_{VnAl-65} (b) after processing.

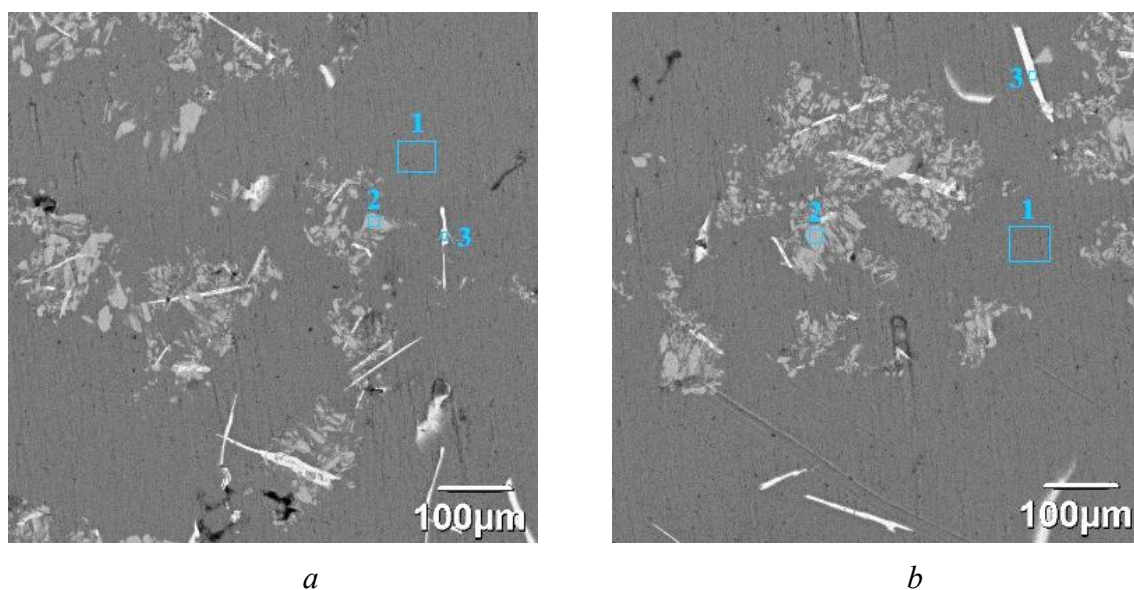


Fig. 5. Microstructure of composites after using SBD subjected to grinding: a) Al + SBD_{VnAl-1}; b) Al + SBD_{VnAl-65}.



In the aluminum matrix, the intermetallic compounds are uniformly distributed in the field of the polished section. EDX analysis for the Al + SBD_{VnAl-1} sample showed (Fig. 5a) that area 1 corresponds to aluminum, area 2 contains 75.3 wt.% Al and 24.7 wt.% V, and area 3 contains 70.1 wt.% Al and 29.9 wt.% Fe. Over the entire plane of the polished section of the Al + SBD_{VnAl-1} composite, chemical analysis showed the following elemental content: 92.2 wt.% Al, 5.9 wt.% V, and 1.9 wt.% Fe. For Al + SBD_{VnAl-65} (Fig. 5b): area 1 is the aluminum matrix, area 2 contains 78.4 wt.% Al and 21.6 wt.% V, and area 3 contains 73.5 wt.% Al and 26.5 wt.% Fe. According to EDX analysis of the entire plane of the polished section of Al + SBD_{VnAl-65}: 94.1 wt.% Al, 4.3 wt.% V, and 1.6 wt.% Fe. Averaged point analysis of both samples showed that in the zone of the aluminum matrix located between vanadium intermetallics, the V content is about 0.9 at.%. According to the V–Al phase diagram [13], the solubility of vanadium in aluminum at temperatures of 735, 660, and 500 °C is 0.91, 0.2, and 0.11 at.%, respectively. It is consistent with the result obtained above.

Table 3 presents the results of microhardness measurements of the synthesized Al + SBD composites depending on the type of master alloy and mechanical activation time, in comparison with the material from the original APZh grade aluminum.

Table 3. Microhardness of sintered samples.

Sample	Average microhardness value, HV _{0.1}
APZh	48.3
Al+SBD _{VnAl-1} without grinding	65.3
Al+SBD _{VnAl-1} after grinding	67.2
Al+SBD _{VnAl-65} without grinding	58.7
Al+SBD _{VnAl-65} after grinding	60.2

According to Table 2 and Fig. 5, the introduction of 5% disperse industrial by-product into the aluminum powder leads to significant strengthening of the matrix during sintering due to the absence of crystalline oxide components in the final product, the appearance of intermetallic compounds during the thermite reaction of Al–Fe₂O₃, and the formation of refractory vanadium compounds ($V_3Al + Al \rightarrow Al_3V$, $Al_3V + Al \rightarrow Al_{23}V_4$). The obtained composite materials demonstrate a homogeneous microstructure with a uniform distribution of strengthening phases. Indeed, the hardness values depend on the initial composition of the SBD and the mechanical activation time.

Conclusions

1. The certification of shot-blasting dusts from VnAl-1 and VnAl-65 master alloys has been conducted. These dusts represent a complex mechanical mixture consisting of the intermetallic compound V₃Al, aluminum oxide (Al₂O₃), metallic iron, and its oxide (Fe₂O₃). The bulk of the particles (~70%) has a size of less than 40 μm. Indeed, with increasing particle size of SBD, the Al₂O₃ content increases and the V₃Al content decreases.

2. Treatment in a planetary mill effectively influences the dispersity of dust particles. The optimal grinding time (60 min) has been established. During this time the partial amorphization of Al₂O₃ occurs and the average particle size decreases from 16 to about 8 μm



with an increase in specific surface area by several times. It contributes to an improvement in the reactivity of the mixture during the synthesis of composite materials.

3. During sintering, a thermite reaction between aluminum and iron oxide proceeds, along with partial dissolution of Al_3V in the aluminum matrix. The presence in the structure of the final material of the intermetallic compounds Al_3V , Al_{23}V_4 and $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ without crystalline oxide components contributes to significant strengthening of the synthesized composites.

4. The obtained composites are close in hardness to well-known widely used aluminum alloys: avial AD35 ($\text{HV}_{0.1} = 68.5$), silumins Al4, Al9 ($\text{HV}_{0.1}(\text{Al4}) = 53-73.7$, $\text{HV}_{0.1}(\text{Al9}) = 47-53$).

Funding:

The present work was performed in accordance with a state order to the Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, № 124020600007-8.

Conflict of interest:

The authors declare no conflict of interest in financial or any other sphere.

References

1. Master alloys based on refractory rare metals for vanadium-based titanium alloys. TU 1761-022-25087982-98 (with amendments 1–4), JSC Uralredmet: Yekaterinburg (in Russian).
2. Nikitin K.V. Recycling of aluminum-based metal waste. Samara: SamSTU, 2016. 34 p. (in Russian).
3. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al_3V intermetallic compounds. *E3 J. Sci. Res.* 2014, 2(2), 26-34.
4. Blinichev V.N., Bobkov S.P., Gayumdzhan P.P. Influence of the design of mills on specific energy consumption and mechanochemical transformations of ground materials. Reports of the VII All-Union Symposium on Mechanoemission and Mechanochemistry of Solids. Part 1. Tashkent, 1981. pp. 73–78. (in Russian).
5. Avvakumov E.G. Mechanical methods for activation of chemical processes. Novosibirsk: Nauka, 1986, 305 p. (in Russian).
6. S.V. Zhukov, M.P. Nikitin, A.K. Petrov; Pat. RF 2793561, 2023. (in Russian).
7. Boldyrev V.V., Abakumov E.G., Logvienko A.T. Efficiency of grinding apparatus for mechanical activation of solids. Mineral Processing. Novosibirsk: Nauka, 1977. pp. 3–10. (in Russian).
8. Gerold E., Luznik I., Samberger S., Antrekowitsch H. Sustainable extraction and recycling of non-ferrous metals: a review from a European perspective. *Pholos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2024, 382, 20240173. <https://doi.org/10.1098/rsta.2024.0173>
9. Krupnov L.V., Midyukov D.O., Datsiev M.S., Ilyin V.B. Changes in the resource base of heavy non-ferrous metal production using the example of copper and nickel. *Gornyi Zhurnal.* 2024, (3), 10-16. doi.org/10.17580/gzh.2024.03.01 (in Russian).
10. Baklanov M.N., Eselevich D.A., Shevchenko V.G. Physicochemical investigation of the feasibility of using waste from shot-blasting cleaning of Al–V master alloys for obtaining functional materials based on aluminum. *Raspilavy.* 2022, (1), 3-11. <https://doi.org/10.31857/S0235010622010029> (in Russian).
11. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2(2), 65-71.
12. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Ignatenko G.F., Lappo S.I. Aluminothermy. Moscow: Metallurgiya, 1978, 424 p. (in Russian).
13. Lyakishev N.P. Phase diagrams of binary metallic systems: Handbook: In 3 vols.: Vol. 1. Edited by N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p. (in Russian).



14. Chumarev V.M., Marevich V.P., Chentsov V.P., Pazdnikov I.L., Pankov I.A., Baklanov M.N. Phase composition and melting temperatures of aluminothermic master alloys of refractory rare metals. *Rasplavy*. 2009, (3), 29-35 (in Russian).
15. Gutman E.M. Mechanochemistry of metals and corrosion protection. Moscow: Metallurgiya, 1974, 232 p. (in Russian).
16. Plantier K.B., Pantoya M.L., Gach A.E. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique. *Combust. Flame*. 2005, 140(4), 299-309. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.10.009>
17. Black P.J. The Structure of FeAl₃. *Acta Crystallogr.* 1955, 8, 43. <https://doi.org/10.1107/S0365110X5500011X>
18. Han K., Ohnuma I., Kainuma R. Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al-Fe binary system. *J. Alloys Compd.* 2016, 668, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.215>
19. Qin Z., Xiao J., Du T., Cheng R., Zhang J. Resource utilization strategy of Fe-bearing smelting slag in China: a review. *Miner. Eng.* 2024, 219, 109066. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.109066>

Received 20.03.2026

Approved after reviewing 15.04.2026

Accepted 04.05.2026



DETERMINATION OF THE ENERGY AND EXERGY EFFICIENCY COEFFICIENTS OF RECUPERATIVE HEAT EXCHANGERS

V.K. Leontiev¹, O.N. Korableva¹, A.V. Leontiev²

Valery Konstantinovich Leontiev, Candidate of Technical Sciences; **Korableva Olga Nikolaevna**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Leontiev Alexey Valerievich**, Head of the Fire Safety Research and Testing Sector

¹Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; korablevaon@ystu.ru

²Forensic Expert Institution of the Federal Fire Service "Fire Testing Laboratory" in the Yaroslavl region, 150539, Russia, Yaroslavl region, Yaroslavsky district, Lesnaya Polyana village, 4; alex-leontyev@mail.ru

Keywords:

recuperative heat exchangers, heat, exergy, energy and exergy efficiency coefficients

Abstract. The article examines methods for determining the energy and exergy efficiency coefficients of heat exchange apparatuses. The experimental dependences of the energy and exergy efficiency coefficients on the value of KS/W for a pipe-in-pipe heat exchanger and a shell-and-tube heat exchanger were obtained. According to the authors' counterflow scheme of coolant movement, the values of both efficiency coefficients are higher than for the parallel-flow scheme. Moreover, at small values of KS/W (less than 0.22–0.24), the values of the energy and exergy efficiency coefficients for the shell-and-tube heat exchanger are higher than those for the pipe-in-pipe heat exchanger. Indeed, at large values of KS/W , the efficiency of the pipe-in-pipe heat exchanger is higher than that of the shell-and-tube heat exchanger.

For citation:

Leontiev V.K., Korableva O.N., Leontiev A.V. Determination of the energy and exergy efficiency coefficients of recuperative heat exchangers // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 2. P. 143-149. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7273/view>

Introduction

Previously, based on experimental data, the thermodynamic efficiency of recuperative heat exchangers was determined. A comparison of the thermodynamic efficiency of recuperative heat exchangers for two flow arrangements of heat transfer fluids, parallel flow, and counterflow was provided. The advantage of the counterflow arrangement was confirmed, resulting in the thermodynamic efficiency 5–10% higher than under parallel flow. At the selected flow rates of the heat transfer fluids, the thermodynamic efficiency of the pipe-in-pipe heat exchanger is higher than that of the shell-and-tube heat exchanger [1].

Main body

The purpose of this study is to compare the efficiency of recuperative heat exchangers based on the energy and exergy efficiency coefficients.



The energy efficiency of heat exchangers is one of the most important indicators of heat exchanger performance [2–6].

A visual representation of the energy and material flows of the heat exchange process is presented in the diagram (Fig. 1).

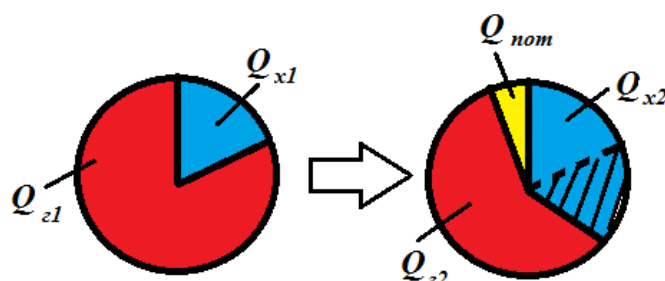


Fig. 1. Diagram for the heat transfer process without a change in the aggregate state of the media.

The energy efficiency characterises the ratio between the heat received by the cold heat transfer fluid and the maximum possible (available) amount of heat that can be transferred to the cold heat transfer fluid. It shows the fraction of the maximum possible heat is actually transferred through the apparatus:

$$\eta_{en} = \frac{Q_{c2} - Q_{c1}}{Q_{h1}}$$

where Q_{c2} is an amount of heat leaving the heat exchanger with the cold heat transfer fluid, W;
 Q_{c1} is an amount of heat entering the heat exchanger with the cold heat transfer fluid, W;
 Q_{h1} is an amount of heat entering the heat exchanger with the hot heat transfer fluid, W.

$$Q_{c2} = Gct_{c2}, \quad Q_{c1} = Gct_{c1}, \quad Q_{h1} = Gct_{h1}.$$

where G is mass flow rate of the heat transfer fluid, kg/s;

c is specific heat capacity of the heat transfer fluid, J/(kg·K);

t_{c2} is temperature of the cold heat transfer fluid at the outlet of the heat exchanger, °C;

t_{c1} is temperature of the cold heat transfer fluid at the inlet of the heat exchanger, °C;

t_{h1} is temperature of the hot heat transfer fluid at the inlet of the heat exchanger, °C;

The amount of heat transferred to the cold heat transfer fluid is determined as

$$Q_{c2} - Q_{c1} = Q_c.$$

The energy efficiency of heat exchangers is influenced by many factors, including the flow velocity of the heat transfer fluids, which contributes to an increase in heat transfer coefficients; fouling of heat exchanger surfaces; and design parameters of the heat exchangers (helical ridges in tubes, spiral channels, transverse baffles).

To improve the energy efficiency of heat exchangers, methods of heat transfer intensification and reduction of heat exchanger surface fouling are used. However, heat transfer intensification leads to an increase in the energy consumption required to overcome the growing hydraulic resistance. Consequently, the increase in heat transfer intensity should be balanced against the increase in hydraulic resistance [3].



Experimental studies were conducted for recuperative heat exchangers of the pipe-in-pipe type and a single-pass shell-and-tube heat exchanger. Table 1 shows the main parameters of the heat exchangers.

Table 1. Main parameters of the heat exchangers

Pipe-in-pipe heat exchanger	Shell-and-tube heat exchanger
Inner pipe diameter $d_{\text{H}} \times \delta_{\text{CT}} = 27 \times 3$ mm; Outer pipe diameter $D_{\text{H}} \times \delta_{\text{CT}} = 48 \times 4$ mm; Total length of the heat exchanger $L = 6$ m; Heat transfer surface $S = 0.452$ m ² ; Thermal conductivity coefficient $\lambda_{\text{ct}} = 46.5$, W/(m·K)	Inner pipe diameter $d_{\text{H}} \times \delta_{\text{CT}} = 14 \times 2$ mm; Housing diameter $D_{\text{st}} = 200$ mm; Total length of the heat exchanger $L = 0.5$ m; Heat transfer surface $S = 1.34$ m ² ; Thermal conductivity coefficient $\lambda_{\text{ct}} = 17.5$, W/(m·K)

Thermocouples, connected to a resistance temperature transducer, are used to measure the initial and final temperatures of the heat transfer fluids. The signal from the temperature transducer is fed into the computer programme. The flow rates of the heat transfer fluids were measured with rotameters and were kept the same for hot and cold water.

Table 2 presents the results of experimental and calculated data for determining the energy efficiency.

Table 2. Results of the study on determining the energy efficiency of recuperative heat exchangers.

Heat exchanger type	Flow diagram	Heat transfer agent flow rate, G, kg/s	$t_{\text{H1}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{C1}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{C2}}, ^\circ\text{C}$	Q_{c}, W	Q_{h}, W	η_{en}	$\frac{KS}{W}$
pipe-in-pipe	direct flow	0.16	66.7	8.9	29.6	13877.28	44715.68	0.310	0.434
		0.32	66.7	8.9	27.3	24670.72	89431.36	0.276	0.35
		0.47	66.7	8.9	25.6	32887.31	131352.3	0.250	0.302
	counterflow	0.16	66.7	8.9	31.8	15352.16	44715.68	0.343	0.434
		0.32	66.7	8.9	28.9	26816.00	89431.36	0.300	0.35
		0.47	66.7	8.9	26.3	34265.82	131352.3	0.261	0.302
shell-and-tube	direct flow	0.16	66.7	8.9	23.5	9787.84	44715.68	0.219	0.478
		0.32	66.7	8.9	22	17564.48	89431.36	0.196	0.296
		0.47	66.7	8.9	20.2	22253.09	131352.3	0.169	0.227
	counterflow	0.16	66.7	8.9	25.2	10927.52	44715.68	0.244	0.478
		0.32	66.7	8.9	23.1	19039.36	89431.36	0.213	0.296
		0.47	66.7	8.9	21.5	24813.18	131352.3	0.189	0.227

To compare the efficiency of recuperative heat exchangers in terms of energy efficiency, the dependences $\eta_{\text{en}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ were plotted. As the argument in this dependence, the quantity $\left(\frac{KS}{W}\right)$ was chosen, where K is the heat transfer coefficient, W s/m²; S is the heat transfer surface area, m²; $W = G \cdot c$ is the water equivalent, W/K.

Figures 2 and 3 show the obtained dependences for the pipe-in-pipe heat exchanger and the shell-and-tube heat exchanger for different flow arrangements of the heat transfer fluids.

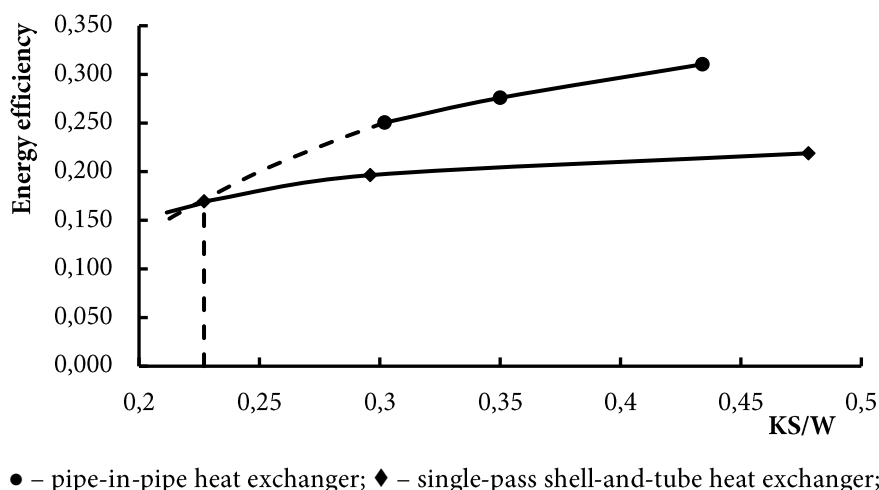


Fig. 2. Dependences $\eta_{en} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ for the parallel-flow arrangement of the heat transfer fluids

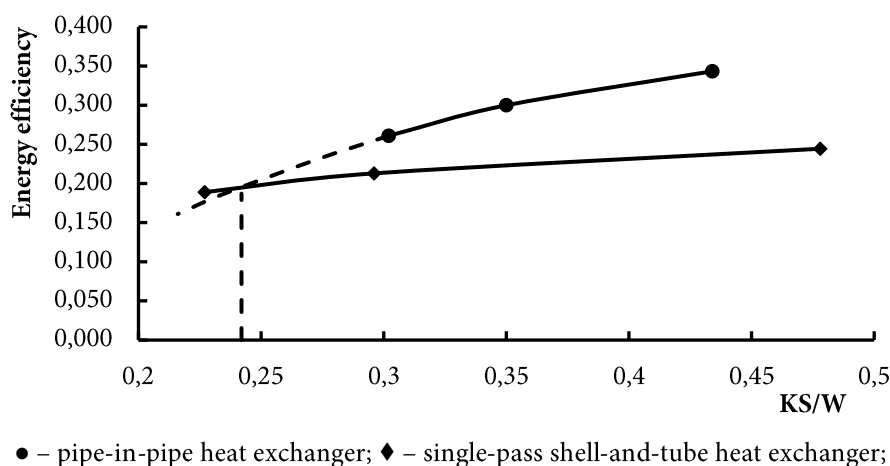


Fig. 3. Dependences $\eta_{en} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ for the counterflow arrangement of the heat transfer fluids

In the studied range, the energy efficiency is higher for the pipe-in-pipe heat exchanger, but examining the nature of the dependences, it can be noted that at $\left(\frac{KS}{W}\right)$ values of less than 0.22–0.24, the lines intersect. Therefore, at $\left(\frac{KS}{W}\right)$ values of less than 0.22–0.24, the energy efficiency η_{en} is higher for the shell-and-tube heat exchanger. This means that at high flow rates of heat transfer fluids (G) and small heat exchanger dimensions (S), the shell-and-tube heat exchanger is more efficient one.

Energy efficiency is the ratio of the actually performed work to its maximum possible value, that is, to the exergy of the process under consideration [7–12]. It takes into account energy losses in the heat exchanger: losses due to the irreversibility of heat exchange caused by the temperature difference between the heat transfer fluids; energy losses due to heat transfer to the environment; energy losses due to hydraulic losses during pumping of the heat transfer fluids (however, this component may be neglected when determining energy efficiency).

A significant deviation of energy efficiency from unity indicates the presence of exergy losses. It can be minimized through more rational processes and the use of more advanced equipment. Some factors reducing the thermodynamic efficiency of heat transfer processes in a heat exchanger are as follows:



a) losses due to the finite temperature difference between the heat transfer fluids and hydraulic resistance;

b) losses due to incomplete thermal insulation;

c) low thermal conductivity of the heat exchanger material.

There are losses caused by a change in the flow pattern of the heat transfer fluids. For example, the efficiency of the device decreases with a relative decrease in the hot heat transfer fluid flow rate relative to the cold one and increases with an increase in the former.

The work capacity or exergy of heat Q_h obtained from a heat source with temperature T_{h1} is the maximum useful work that can be obtained from this heat under the condition that the cold source is the environment with temperature T_0 . Here, $Q_{rh} = Q_{h1} - Q_{h2}$.

For recuperative heat exchange apparatuses, the following equation can be used to determine the exergy efficiency [2, 3]

$$\eta_{ex} = \frac{1 - \frac{T_0}{T_c^{av}}}{1 - \frac{T_0}{T_h^{av}}},$$

where $T_0 = 237^\circ\text{K}$.

Average temperature of the cold heat transfer fluid: $T_c^{av} = \frac{T_{c2} - T_{c1}}{\ln \frac{T_{c2}}{T_{c1}}}$

Average temperature of the hot heat transfer fluid: $T_h^{av} = \frac{T_{h1} - T_{h2}}{\ln \frac{T_{h1}}{T_{h2}}}$

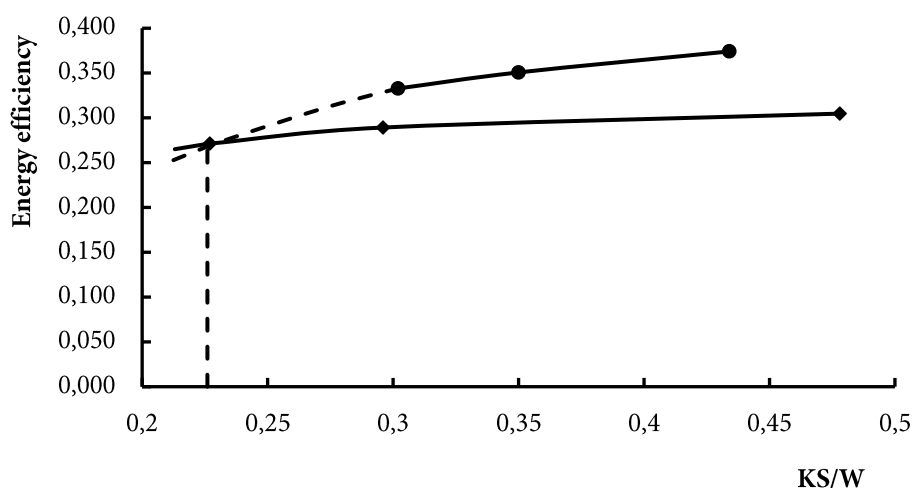
Experimental studies were conducted for recuperative heat exchangers of the pipe-in-pipe type and a single-pass shell-and-tube heat exchanger. Table 1 gives the main parameters of the heat exchangers.

Table 3 gives the results of experimental studies on determining the exergy efficiency.

Table 3. Results of experimental and calculated data for determining $\eta_{\text{экс}}$

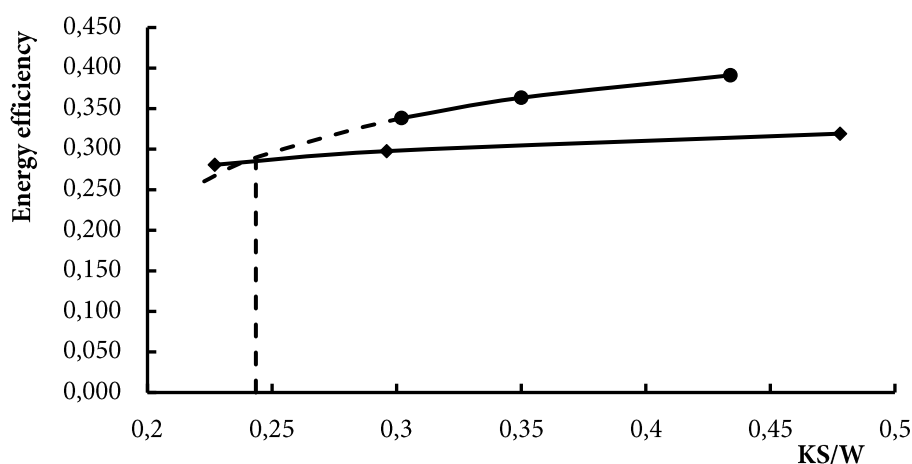
Heat exchanger type	Flow diagram	Heat transfer agent flow rate, G, kg/s	T_{h1} , K	T_{h2} , K	T_{c1} , K	T_{c2} , K	η_{ex}	$\frac{KS}{W}$	K , W/(m ² ·K)
pipe-in-pipe	direct flow	0.16	339.7	322.3	281.9	302.6	0.374	0.434	643.7
		0.32	339.7	323.4	281.9	300.3	0.351	0.35	1037.1
		0.47	339.7	324.5	281.9	298.6	0.333	0.302	1315.2
	counterflow	0.16	339.7	323.2	281.9	304.8	0.391	0.434	643.7
		0.32	339.7	324.0	281.9	301.9	0.363	0.35	1037.1
		0.47	339.7	324.8	281.9	299.3	0.338	0.302	1315.2
shell-and-tube	direct flow	0.16	339.7	328.8	281.9	296.5	0.305	0.478	239.2
		0.32	339.7	330.0	281.9	295.0	0.289	0.296	296.3
		0.47	339.7	331.2	281.9	293.2	0.271	0.227	331.1
	counterflow	0.16	339.7	329.0	281.9	298.2	0.319	0.478	239.2
		0.32	339.7	330.6	281.9	296.1	0.298	0.296	296.3
		0.47	339.7	332.2	281.9	294.5	0.281	0.227	331.1

Based on the experimental and calculated data, dependences $\eta_{\text{экс}} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ were plotted (Figures 5 and 6).



● – pipe-in-pipe heat exchanger; ◆ – single-pass shell-and-tube heat exchanger;

Fig. 4. Dependences $\eta_{ex} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ for the parallel-flow arrangement of the heat transfer fluids



● – pipe-in-pipe heat exchanger; ◆ – single-pass shell-and-tube heat exchanger;

Fig. 5. Dependences $\eta_{ex} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ for the counterflow arrangement of the heat transfer fluids

Also, at $\left(\frac{KS}{W}\right)$ values of less than 0.22–0.24, an intersection of the dependences $\eta_{ex} = f\left(\frac{KS}{W}\right)$ is observed. At these values, the efficiency $\left(\frac{KS}{W}\right)$ of the shell-and-tube heat exchanger is higher than that of the pipe-in-pipe heat exchanger.

Conclusions

1. Based on experimental studies, the energy and exergy efficiency coefficients of the pipe-in-pipe heat exchanger and the shell-and-tube heat exchanger have been determined.
2. For the counterflow arrangement of heat transfer fluids, the values of both efficiency coefficients are higher than those for the parallel-flow arrangement. As a result, the counterflow arrangement makes it possible to achieve a more uniform distribution of the driving force along the heat transfer surface.
3. Experimental dependences of the energy and exergy efficiency coefficients on the value of $\left(\frac{KS}{W}\right)$ have been obtained both for the pipe-in-pipe heat exchanger and the shell-and-tube heat exchanger.



4. At small values of $\left(\frac{KS}{W}\right)$ (less than 0.22–0.24), the values of the energy and exergy efficiency coefficients for the shell-and-tube heat exchanger are higher than those for the pipe-in-pipe heat exchanger. At large values of $\left(\frac{KS}{W}\right)$, the efficiency of the pipe-in-pipe heat exchanger is higher than that of the shell-and-tube heat exchanger.

References

1. **Leontiev, V.K., Korableva, O.N.** Experimental determination of the efficiency of recuperative heat exchangers // *From Chemistry towards Technology Step-by-Step*, 2026, 7(1), 66-75 (in Russian).
2. **Shadrina E.M., Volkova G.V.** Introduction to the course "Theoretical Foundations of Energy and Resource Saving": methodological guidelines, edited by V.Ya. Lebedev. Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 2007, 44 p. (in Russian).
3. **Kruchinin, M.I., Shadrina, E.M.** Theoretical Foundations of Energy and Resource Conservation. Exergetic Analysis of Heat Exchangers: A Study Guide. Ivanovo State Chemical-Technical University: Ivanovo, 2007, 44 pp. (in Russian).
4. **Girba, E.A., Leontiev, V.K.** Theoretical Foundations of Energy and Resource Saving: A Study Guide. Yaroslavl: YSTU Press, 2011, 132 pp. (in Russian).
5. **Rakhmanov Yu.A.** Theoretical foundations of energy and resource saving in chemical technology: Educational and methodological guide. St. Petersburg: ITMO University, 2018, 62 p. (in Russian).
6. **Semenyuk L.G.** Thermodynamic efficiency of heat exchangers. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 1990, 59(6), 935–942 (in Russian).
7. **Sazhin B.S., Bulekov A.P.** Exergy analysis of heat and mass transfer processes in chemical technology. Moscow: MIT named after A.N. Kosygin, 1988, 78 p. (in Russian).
8. **Szargut J.** Exergy. Translated from Polish by Yu.I. Baturin and D.F. Strzhizhovsky; edited by Dr. Tech. Sci. V.M. Brodyansky. Revised and expanded edition. Moscow: Energiya, 1968, 379 p. (in Russian).
9. **Alexandrov A.A.** Exergy of thermodynamic systems. Thermodynamic fundamentals of thermal power plant cycles [Electronic resource]. Available at: <http://twf.mpei.ac.ru/TTHB/2/Aleksandrov/Chapter-6/6-1.pdf>. (accessed: 01/22/2020) (in Russian).
10. **Tishin O.A., Kharitonov V.N., Gatapova N.Ts., Koliukh A.I.** Theoretical foundations of energy and resource saving in chemical technology: textbook. Tambov: Publishing House of TSTU, 2012, 92 p. (in Russian).
11. **Kalekin V.S.** Theoretical foundations of energy and resource saving in chemical technology – 2nd ed., revised and expanded. Omsk: OmSTU Publishing House, 2006, 92 p. (in Russian).
12. **Dyakonov V.G., Lonshchakov O.A.** Fundamentals of heat and mass transfer: textbook. Ministry of Education and Science of Russia, Kazan National Research Technological University, Kazan: KNRTU Publishing House, 2015, 244 p. (in Russian).
13. **Chechetkin A.V., Zanemonets N.A.** Heat engineering: textbook for chemical technology specialties. Moscow: Vysshaya Shkola, 1986, 344 p. (in Russian).
14. **Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A.** Examples and Exercises in Chemical Engineering Processes and Apparatus: A Textbook for Universities, edited by P.G. Romankov, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences. – 12th ed., reprint. Reprint of the 1987 edition. Moscow: Alliance Publishing House Ltd, 2005, 576 pp. (in Russian).
15. **Romankov P.G., Frolov V.F., Flisyuk O.M.** Methods for calculating processes and apparatuses of chemical technology (examples and problems): Textbook for universities. – 2nd ed., corrected. St. Petersburg: KHIMIZDAT, 2009, 544 p. (in Russian).

Received 30.03.2026

Approved after reviewing 27.05.2026

Accepted 29.05.2026



THE BRIQUETTING PROCESS OF BREWERY WASTE IN A ROTARY GRANULATOR WITH A FLAT DIE IN THE TECHNOLOGICAL RECYCLING

V.I. Nazarov¹, D.A. Makarenkov^{1,2}, S.A. Rodina², K.S. Kostyaeva²,
A.E. Kuznetsov³, V.A. Vasilenko²

Vyacheslav Ivanovich Nazarov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Leading Expert Mentor; **Dmitry Anatolyevich Makarenkov**, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Deputy Head of Technological Processes and Apparatuses; **Sofya Andreevna Rodina**, Student, **Ksenia Sergeevna Kostyaeva**, Student, **Anton Evgenievich Kuznetsov**, Student; **Violetta Anatolyevna Vasilenko**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor.

¹Kurchatov Institute, 123182, Russia, Moscow, Akademika Kurchatov Square, 1, nazarov_vi41@mail.ru, makarenkovd@gmail.com

²D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, 9, Miusskaya Square, Moscow, 125047, Russia, sofa.bear.a@gmail.com, vasilenko.v.an@muctr.ru

³Moscow Polytechnic University, 38, B. Semenovskaya St., Moscow, 107023, Russia, antonkuznetsov1413@mail.ru

Keywords:

brewers' spent grain, kieselguhr, environmental pollution, compound feed, rotary granulator, rolling method, flat die, force distribution diagrams.

Abstract. Annually there is a lot of food waste in the form of kieselguhr and brewers' spent grain at breweries in Russia. In the pelleted form they are in use as components of compound feeds. Brewers' spent grain is a valuable brewing by-product with a limited shelf life (up to 3 days due to its organic composition) and high moisture content (80–85%). After the expiration of the shelf life, brewers' spent grain turns sour with the release of ammonia and carbon dioxide. The paper presents the results of studies on the granulation of brewers' spent grain and kieselguhr by pressing in a rotary granulator with a flat die and channels of variable cross-section. The research presents a developed physical and mathematical model of the rolling process. Equations have been obtained for determining the forces acting in the channel of variable cross-section of the flat die. For the pressed mixtures, diagrams of force distribution along the channel length in the flat die have been constructed. It allows us to forecast the change in pressure in the channel depending on the powder morphology. A schematic diagram of the technological line for the production of a nutritive feed additive using a modernized design of a rotary granulator with a flat die is presented. The developed technology allows raw brewers' spent grain to be converted into granules to reduce the environmental pollution.

For citation:

Nazarov V.I., Makarenkov D.A., Rodina S.A., Kostyaeva K.S., Kuznetsov A.E., Vasilenko V.A. The briquetting process of brewery waste in a rotary granulator with a flat die in the technological recycling // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2026. Vol. 7, Iss. 2. P. 150-159. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/7273/view>



Introduction

Annually, the large amounts of raw wet waste such as brewers' spent grain (BSG) and kieselguhr are generated at breweries in Russia. Existing methods for the disposal of brewers' spent grain require thorough preparation and special equipment. However, these methods do not guarantee environmental safety from biological contamination. The processing of BSG leads to significant costs both for transportation and for its conversion into a market product [1].

BSG is a by-product of brewing – the residue of barley (corn, rice, or oat) raw material after the production of wort. Most often, it is a suspension of seed particles and grain husks, rich in vegetable fiber. It is usually used as a feed additive to compound feeds in the diets of livestock and poultry [2, 3]. BSG contains a fairly large proportion of digestible protein (4% in fresh and 17% in dried form), which is almost 3 times higher than its content in barley. They also include the essential trace elements (phosphorus, calcium, magnesium, copper, iron), fatty acids, and vitamins E and F. Experimental results show that when fed to fattening bull calves, their weight gain increased by 14%. Consumption of recommended doses does not lead to any deviations in animal health [4]. BSG allows savings on consumed compound feeds. Indeed, the inclusion of spent grain in livestock diets reduces the cost of feed, while the weight gain of livestock increases by 9%. In liquid form, it does not store well and quickly turns sour within 48–72 hours. The shelf life of dry spent grain in powder form increases to 2 months, and of dry granulated spent grain – up to 18 months [5]. To convert BSG into powders or granules, drying using spray dryers or fluidized bed dryers is often used. These processes are energy-intensive, have high costs, and require large areas for equipment placement. A known technology also exists for the production of granulated compound feeds on roller presses or rotary granulators with ring or flat dies.

Worldwide, a huge amount of spent kieselguhr is generated. It contains organic substances that have settled on the particles during the beer filtration process. Kieselguhr can be used in industry as an adsorbent or an additive in the production of cement, ordinary and silicate bricks, as well as in agriculture as a fertilizer or additive to compound feeds. Kieselguhr is often used to improve soil structure [6]. This leads to its loosening and an increase in pore volume. As a result, the amount of retained moisture and nutrients increases. When plants are treated with kieselguhr, the uptake of metasilicic acid (H_2SiO_3), which is a source of available silicon that strengthens cell walls and enhances plant immunity, is facilitated. Kieselguhr is used in compound feeds for pigs as a natural mineral additive rich in silicon, calcium, and trace elements. This improves digestion and nutrient assimilation by increasing the number of bifidobacteria and lactobacilli. It enhances productivity and livestock survival. Spent kieselguhr, having absorbed proteins, sugars, other substances, and microorganisms from beer, like spent grain, cannot be stored for a long time [7]. Thus, for further use in compound feeds, kieselguhr must be dried, granulated, and disinfected.

Main body

We analyze the main properties and characteristics of BSG. Tables 1 and 2 present the chemical composition of fresh BSG and dried BSG, respectively [8].

**Table 1.** Chemical composition of fresh brewers' spent grain (per 1 kg)

Indicator	Liquid	Dry
Dry solids, g	232	887
Crude protein, g	58	217
Crude fiber, g	39	140
Nitrogen-free extractives (NFE), g	107	406
Crude fat, g	17	60
Vitamin E (tocopherol), mg	14	23
Vitamin B1 (thiamine), mg	0.2	0.6
Vitamin B2(riboflavin), mg	0.3	0.9
Vitamin B4 (choline), mg	510	1,300
Nicotinic acid (vitamin PP, niacin, vitamin B3), mg	13	36

As a result, BSG contains insoluble substances with vitamins; proteins precipitated as a result of boiling the mash, and products of the interaction of proteins with tannins. The liquid fraction of BSG contains lipid substances – triglycerides, free fatty acids, and phospholipids. Most of the vitamins contained in barley malt pass into the spent grain: vitamins E, B1, B2, B4, and nicotinic acid.

Table 2. Composition of dried brewers' spent grain (%)

Indicator	%	Indicator	%
Chemical composition, %		Microelements	
Moisture	8.67	Calcium	0.37
Crude protein	23.44	Phosphorus	0.5
Crude fat	7.75	Manganese, mg/kg	52
Crude ash	2.5	Zinc, mg/kg	105
Crude fiber	14.3	Ferrum, mg/kg	205
Nitrogen-free extractives (NFE)	43.44	Copper, mg/kg	15
Amino acids			
Lysine	0.86	Proline	2.05
Histidine	0.66	Glycine	0.79
Arginine	1.07	Alanine	0.94
Aspartic acid	1.35	Cystine	0.46
Threonine	0.77	Valine	1.06
Serine	0.89	Methionine	0.5
Glutamic acid	4.56	Leucine	0.57
Isoleucine	0.79	Phenylalanine	1.23
Tyrosine	0.61	Total amino acids	19.17
		Including essential amino acids	7.51

Kieselguhr particles are porous siliceous (diatomaceous) particles with sizes ranging from 0.001 to 0.01 mm. The organic component of spent kieselguhr is represented by brewer's yeast cells, proteins, and other organic substances filtered from beer.

Spent kieselguhr contains about 70–80% water and about 20–30% dry residue. Chemical composition of the dry residue of spent kieselguhr (wt. %): SiO_2 – (80.0–99.0); Al_2O_3 – (0.1–6.0); Fe_2O_3 <3.0; CaO – (0.5–2.0); Na_2O – (0.5–3.0); K_2O – (0.5–3.0); P_2O_5 – (0.1–0.2); TiO_2 – (0.5–3.0); MgO – (0.5–3.0); crude protein – 11.7; nitrogen – 1.5; glucosea – 0.43. The density of wet spent



kieselguhr varies in accordance with its water content. For example, the density of spent kieselguhr with a moisture content of 71% is 1,160 kg/m³ [7].

The most commonly used granulating equipment for such waste is a rotary granulator with a ring die, used in the production of compound feeds. However, such a granulator has a complex design, and the presence of generated fines during granulation complicates the control of its operation [9]. More promising is the use of a granulator with a flat die [10]. To develop the process of granulation of BSG and kieselguhr in a rotary granulator with a flat die and to determine the operating parameters, studies of the pressing process in a closed die with the production of compacts were conducted.

The paper presents the results of compression tests in a closed die with various binders and additives (Table 3). As binders, waste from the pulp and paper industry (lignosulfonate) and an aqueous sugar solution were used.

Table 3. Composition of mixtures for pressing in a closed die

Mixture component, wt %	Number of mixture				
	1	2	3	4	5
Dry spent grain	100	75	75	75	70
Kieselguhr	—	25	—	—	20
Sugar	—	—	25	12.5	10
25% LSS solution	—	—	—	12.5	—
Moisture	8	9	6	11	6

In the technological scheme for producing granulated feed additive, sugar can be replaced with beet molasses. It allows ones to utilize waste from beet sugar production and reduce the cost of the final product.

As a result of the compression tests, dependences of the changes in granule density and crushing strength on the specific pressing pressure and moisture content were obtained. According to Fig. 1, the density of the obtained compacts ranged from 800 to 1,200 kg/m³. The dense and strong compacts begin to form at specific pressures in the range of 40 to 100 MPa. A further increase in the specific pressing pressure practically does not increase in granule density. The strength of the compacts varied from 0.1 to 1.5 MPa (Fig. 2).

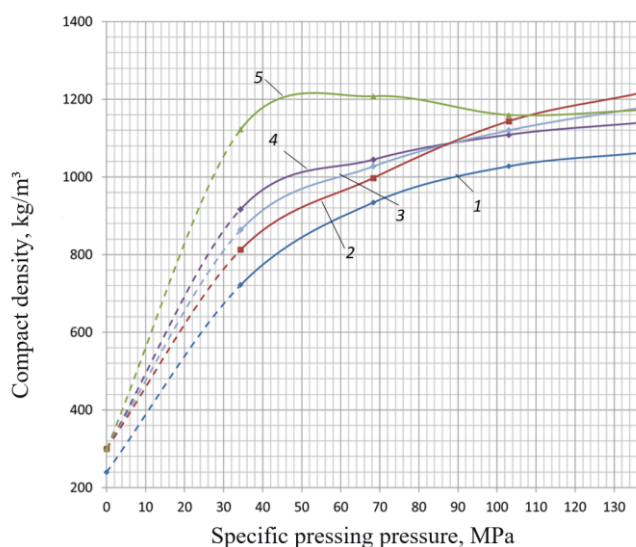


Fig. 1. Dependence of compact density on specific pressing pressure (curve numbers correspond to the mixture numbers given in Table 3)

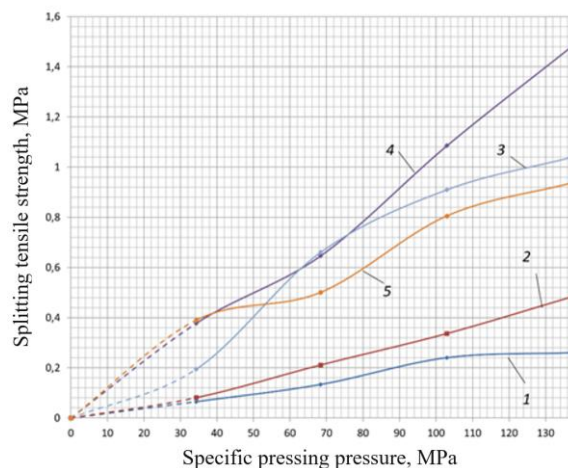


Fig. 2. Dependence of the splitting tensile strength of compacts on specific pressing pressure (curve numbers correspond to the mixture numbers given in Table 3)

The optimal value is a density of $\rho_{pr} = 1,000 \text{ kg/m}^3$. It corresponds to a change in the splitting tensile strength in the range of 0.2–0.8 MPa, achieved at a specific pressure of 80 MPa. The obtained granulated product exhibits biological stability, does not rot during storage, and its strength characteristics ensure transportation, handling operations, and storage without destruction.

The compact from mixture 4 (see Fig. 2) during pressing had maximum strength with a change in final moisture content within 9–11% after drying. Thus, the binder composition of liginosulfonate and sugar (or molasses) solution provides high strength characteristics of the compacts.

Earlier, the authors developed a combined die consisting of two disks with flexible heating elements to regulate the mixture temperature in the channels of through-flow pressing [11]. The channels in the dies can be made either cylindrical or cylindrical-conical. Such a design makes this construction technologically feasible to manufacture.

The granulator operates as follows: as the rotating rollers move over the surface of the die, layer-by-layer and portion-wise pressing of the raw material into the channels occurs. As a result, at the outlet of the channels, cylindrical pellets are formed in the form of a solid porous body.

We consider the movement of the material in the cylindrical-conical channel and the equilibrium conditions of forces in the cylindrical channel of length h_{in} (see Fig. 3).

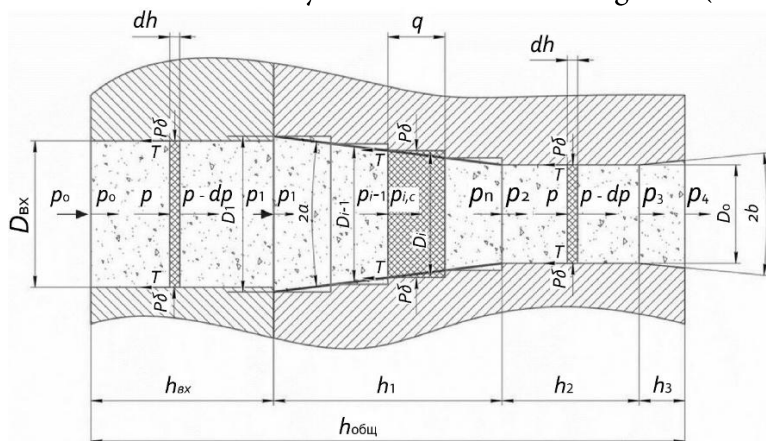


Fig. 3. Diagram of forces acting on the material in a through-flow pressing channel



Using the positive direction of the pressing forces for an element of length dh in different sections, we obtain the following equations for calculating the specific pressures in the cylindrical channel:

$$p \frac{\pi D_{in}^2}{4} - T = (p - dp) \frac{\pi D_{in}^2}{4}, \quad (1)$$

$$p_1 = p_0 \exp\left(-\frac{4}{D_{in}} f \xi h_{in}\right), \quad (2)$$

$$p_3 = p_2 \exp\left(-\frac{4}{D_0} f \xi h_3\right), \quad (3)$$

where p, p_0, p_1, p_2, p_3 are the pressure on the layer of the initial mixture, and at the inlet and outlet of each section, respectively; ξ is the coefficient of lateral pressure; f is the coefficient of external friction; T is the friction force; the remaining notations correspond to Fig. 3.

The specific pressure at the outlet of the conical part of the section is determined according to the expression

$$p_2 = p_n \frac{D_n^2}{D_0^2}, \quad (4)$$

where p_n is the pressure at the outlet of the last (n -th) element; D_n is the diameter of the last section.

When calculating the pressure distribution diagram along the channel length, the following values were adopted for the geometric dimensions of the channel: $D_{in} = 8$ mm; $D_0 = 6$ mm; $h_{in} = 19$ mm; $h_1 = 19.5$ mm; $h_2 = 7.5$ mm; $h_3 = 4$ mm; for the coefficient of external friction – $f = 0.1$. These values are determined by the die manufacturing technology. As the material under study for obtaining pellets, mixture 4 was selected (see Table 3).

At the exit of the material from the cylindrical-conical channel (length h_3), the compact expands under the action of elastic deformations, increases in size, and the pressure p_4 drops to zero. The Python programming language [12] was used to solve the system of pressure change equations (1)–(4) along the channel length, with the IDE PyCharm [13] as the development environment. The initial data entered included the granulator parameters, the geometric dimensions of the channel, the characteristics of the medium, and the operating parameters of the pressing process. The data entry menu is shown in Fig. 4.

Using the obtained equations (2), (3), (4) with the corresponding values of the lateral pressure coefficient ξ for determining the pressure along the channel length (p_0, p_1, p_2, p_3), as well as the software, pressure distribution diagrams along the channel length were constructed. The influence of the cone

Модель давления гранулятора

Параметры гранулятора

Геометрия канала

Двх (мм): 16.0

Двых (мм): 14.0

hвх (мм): 19.0

h1 (мм): 19.5

h2 (мм): 7.5

h3 (мм): 4.0

Физические параметры

Козф. трения f: 0.25

Плотность (кг/м³): 1200

Коэффициенты бокового давления

ξ при P0=40 МПа: 0.63

ξ при P0=70 МПа: 0.72

Построить все графики Сброс к значениям по умолчанию Выход

Текущие параметры

Геометрия канала:

Двх = 16.0 мм, Двых = 14.0 мм

hвх = 19.0 мм, h1 = 19.5 мм

h2 = 7.5 мм, h3 = 4.0 мм

Общая длина: 50.0 мм

Физические параметры:

f = 0.25, ρ = 1200.0 кг/м³

Fig. 4. Data entry menu in the PyCharm IDE environment



angle and the initial pressing pressure were considered. According to Fig. 5, in the cylindrical part of the channel the pressure decreases from inlet to outlet; in the conical part it increases due to the rise in the lateral pressure coefficient. In sections h_2 and h_3 , the pressure decreases due to the material exiting into the free space. Indeed, when the cone angle exceeds 3° over length h_1 , the pressure increases, and plugs may form in the channel. It leads to a shutdown of the technological process.

The proposed method for calculating the force parameters in the channels of a flat die makes it possible to simulate the granulation process of brewing waste with different morphologies.

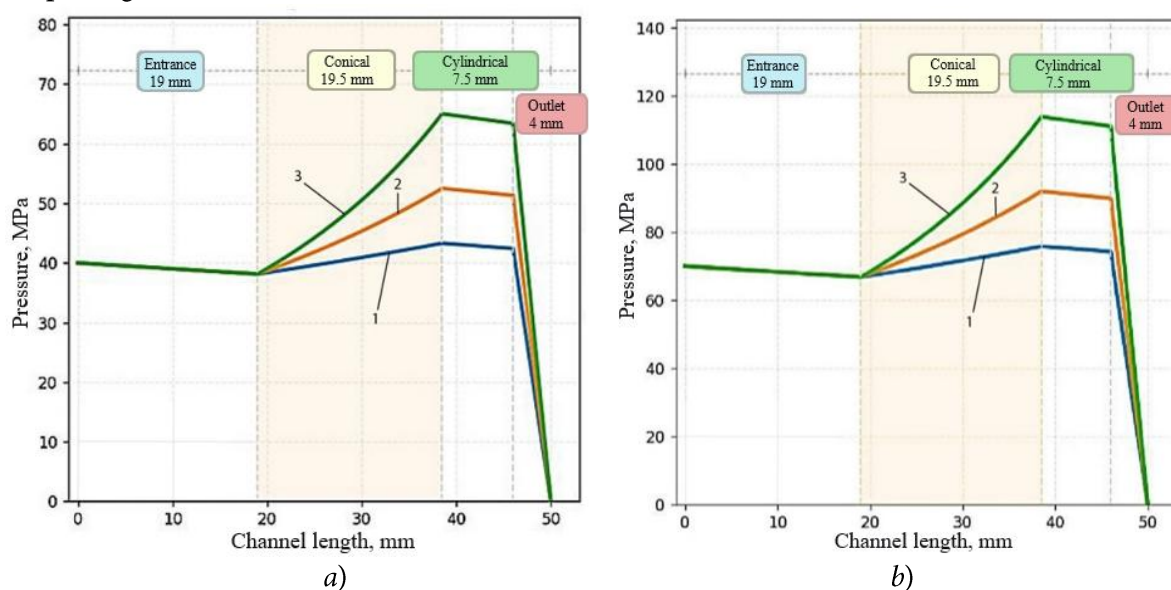


Fig. 5. Pressure distribution diagrams in the cylindrical-conical channel of a flat die as a function of the cone angle 2α and the initial specific pressing pressure for mixture 4 at $\xi = 0.1$: (a – $p = 40$ MPa; b – $p = 70$ MPa): 1 – $\alpha = 1^\circ$; 2 – $\alpha = 2^\circ$; 3 – $\alpha = 3^\circ$

Based on the conducted studies, the technological line for the production of a nutritive feed additive has been modernized, which can be used in animal husbandry. The granulation technology for BSG, implemented at Baltika Breweries LLC (Russia) was taken as a basis. A drawback of the existing scheme is the use of a bucket elevator for transferring the initial components from the contact dryer to the screw mixer. This results in the formation of spillage and product loss. This stage is accompanied by dust ingress into the workshop. It negatively affects the health of the personnel. Furthermore, the use of a rotary granulator with a ring die leads to dust formation and the generation of a fine off-spec fraction. In the proposed scheme, the bucket elevator is replaced by an enclosed belt conveyor equipped with local exhaust ventilation and a rotary granulator with a flat die used to reduce dust levels in the workshop.

A schematic diagram of the process for the utilization of BSG with kieselguhr using a rotary granulator with a flat die is shown in Fig. 6. Liquid BSG is fed into a storage hopper with a stirrer-homogenizer, from which it then flows into a decanter. After separation of the suspension, the separated free moisture is fed to a centrifuge, while the pressed spent grain is conveyed to a dryer. The filtrate leaving the decanter contains many suspended solids and organic substances (proteins, fiber, nitrogen-free extractives), so the resulting suspension is passed through a centrifuge. The clarified filtered liquid is discharged to the sewer.



At the inlet of the dryer, kieselguhr, pressed BSG, and the residue from the centrifuge are mixed. Drying is conducted by a contact method. The dried mixture enters a mixer; binders – molasses and technical lignosulfonate (the use of similar substitutes is possible) – are added to the charge. The mixture is transported to a rotary granulator with a flat die, developed at the NRC "Kurchatov Institute" (Moscow, Russia) [14]. In this granulator, rotating rollers force the charge through the die. The mixture, passing through the channels in the die, is pressed and emerges in the form of granules (pellets). These granules are conveyed by a belt conveyor to a cooler, where they are blown with air. To separate the commercial fraction, the product is separated. Granules with the sizes do not meet the specified requirements are returned to the screw mixer, while the commercial product is for packaging.

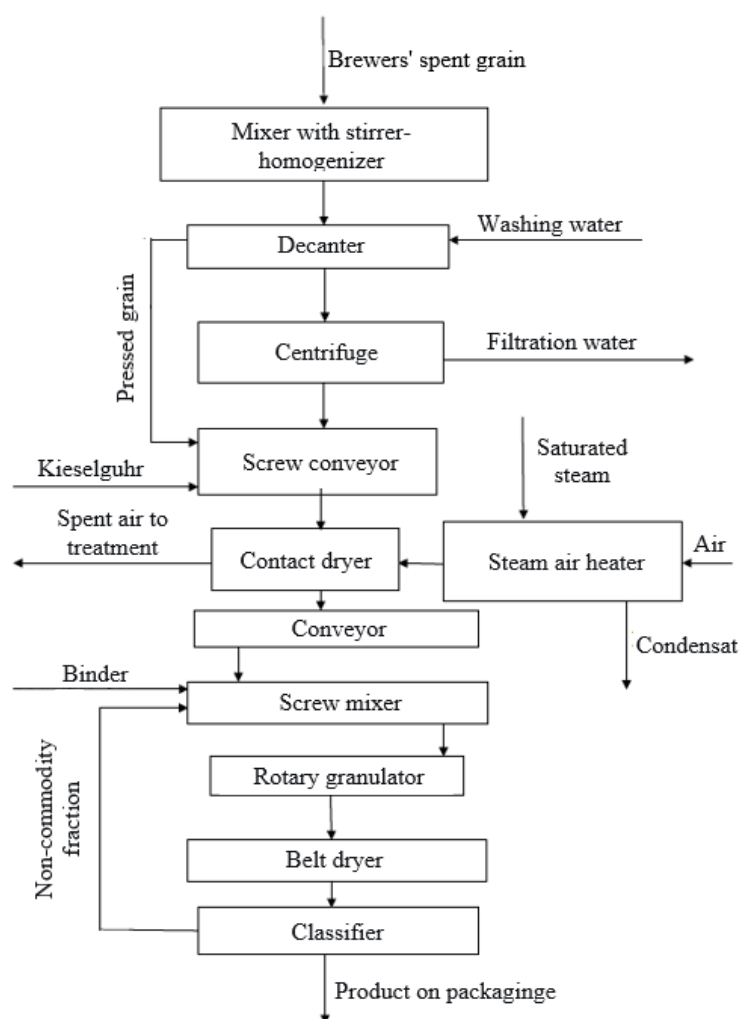


Fig. 6. Schematic diagram of the BSG utilization process with kieselguhr using a rotary granulator with a flat die

A distinctive feature of the developed rotary granulator with a flat die is the use of cylindrical-conical channels. It ensures the formation of cylindrical granules (pellets). Fig. 7 shows a general view of the developed granulator, which consists of an outer housing, powder feed nozzles, a flat die, and pressing rollers.

The prepared material (mixture of BSG, kieselguhr, and additives) is fed through the feed nozzles into the apparatus housing. The rotating rollers provide contact compressive stress on the material on the die, forcing it through the openings to obtain pellets at the die outlet. The material is supplied to the die and distributed over its entire surface by the rotating rollers.



The charge, entering under the pressing rollers, is pressed into the die channels. In the channels, the material is compacted and gradually forced through along the channel length.

In this design of a rotary granulator with a flat die, the principles of through-flow pressing are implemented. This type of pressing of bulk material is one-sided, since the movement of the punch occurs only relative to the die. The compacts exit from the bottom of the die. Compaction of the material occurs due to the narrowing of the die channel.

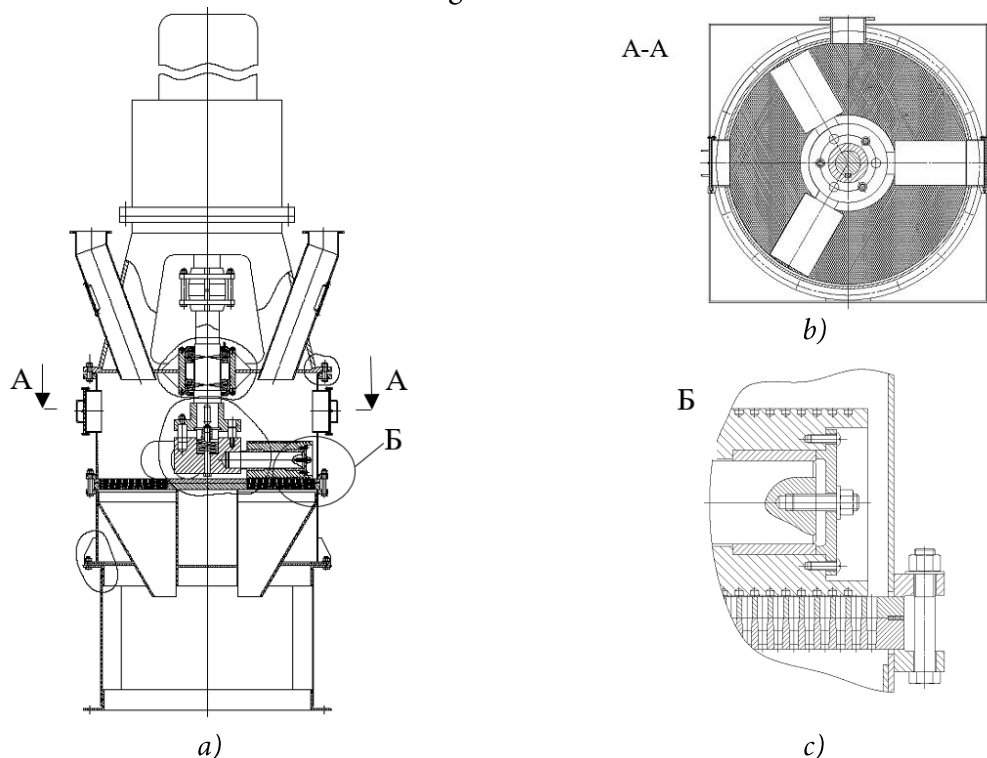


Fig. 7. Diagram of a rotary granulator with a flat die: *a)* general view of the granulator; *b)* arrangement of the rolling rollers above the die; *c)* design of the flat die mounting in the housing

The length of the obtained granule is determined by the length of the outlet part of the forming channel. The resulting granules emerge from the outer side of the die, fall down an inclined chute into the hopper of a belt conveyor for packaging.

Conclusions

A description of the mechanism of granulation of BSG with kieselguhr in a cylindrical-conical channel of a flat die under the action of a pressing roller is proposed.

For the flat die, pressure distribution diagrams in the channel of variable cross-section have been constructed.

The compact from mixture 4 (see Table 3) has maximum strength when the final moisture content after drying is within 9–11%. Thus, the binder composition of liginosulfonate and sugar (or molasses) solution provides high strength characteristics of the compacts.

The optimal value is a density of $\rho_{pr} = 1,000 \text{ kg/m}^3$. It corresponds to a change in the splitting tensile strength in the range of 0.2–0.8 MPa, achieved at a specific pressure of 80 MPa and moisture content of 7–10%.

Based on the results of experimental studies, a design of a rotary granulator with a flat die with cylindrical-conical channels has been developed.



An environmentally safe scheme for processing raw BSG and kieselguhr using a granulator with a flat die and new types of conveying devices has been proposed. The developed scheme for the utilization of brewing waste reduces the environmental burden on the environment.

Funding

The research was conducted using the scientific equipment of the Shared Research Center "Research Chemical Analytical Center of the NRC 'Kurchatov Institute'."

References

1. **Batishcheva N.V.** Innovative methods of brewers' spent grain utilization. Scientific Review. *Technical Sciences*, 2016, (6), 10-14. Available at: <https://science-engineering.ru/ru/article/view?id=1121> (accessed: 10.03.2026) (in Russian).
2. **Chokhataridi G.N., Kabulov V.Yu., Doeva I.G.** Quality of pig meat when using brewers' spent grain in their diets. *Vse o Myase*, 2007, (2), 38–39.
3. **Mukasafari M.A., Ambula M.K., Karege C., King'ori A.M.** Effects of substituting sow and weaner meal with brewers' spent grains on the performance of growing pigs in Rwanda. *Trop. Anim. Health Prod.*, 2018, 50, 393–398.
4. **Aliyu S., Bala M.** Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications. *Afr. J. Biotechnol.*, 2011, 10, 324–331.
5. **Kuznetsov V.M.** Feedstuffs in the diets of cattle in Sakhalin Oblast: monograph. Sakhalin Research Institute of Agriculture. Cheboksary: Sreda, 2022, 300 p. (in Russian).
6. **Molokanova L.V., Ovcharenko S.R., Pugacheva I.N.** Spent kieselguhr – a promising soil ameliorant. Fundamental and applied research in chemistry and ecology – 2022. Collection of scientific articles of the International Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists, dedicated to the 80th anniversary of the birth of Professor F.F. Niyazi, 2022, pp. 127-130 (in Russian). DOI: 10.47581/2022/Xt-01/Molokanova-Ovcharenko.01. (in Russian).
7. **Rudenko E.Yu., Paderova K.M., Antropova E.D., Zipaev D.V.** Possibilities of using spent kieselguhr. *Food Industry*, 2011, (1), 62-64. (in Russian).
8. **Nazarov V.I., Bichev M.A.** Development of processes for the utilization of brewing waste with the production of a granulated product. *Beer and Beverages*, 2011, (3), 32-35 (in Russian).
9. **Braginets S.V., Bakchevnikov O.N., Deev K.A.** Influence of various parameters on the granulation process of plant raw materials and granule quality (review). *Agricultural Science of the Euro-North-East*, 2023, 24(1), 30-45. DOI: 10.30766/2072-9081.2023.24.1.30-45. (in Russian).
10. **Arranz J.I., Sepúlveda F.J., Montero I., Romero P., Miranda M.T.** Feasibility Analysis of Brewers' Spent Grain for Energy Use: Waste and Experimental Pellets. *Appl. Sci.*, 2021, 11(6), 2740. DOI: 10.3390/app11062740.
11. **Nazarov V.I., Makarenkov D.A., Bulatov I.A.** Investigation of the granulation process of disperse waste on rotary presses with a flat die. *Bulletin of MITHT*, 2010, 5(6), 13–16. (in Russian).
12. Python: [web-site]. Available at: <https://www.python.org/> (accessed: 05.02.2026).
13. JetBrains: [web-site]. Available at: <https://www.jetbrains.com/> (accessed: 05.02.2026).
14. **Makarenkov D.A., Nazarov V.I.** Equipment and technology for granulation of multicomponent polydisperse materials using combined processes of their preparation: monograph. Moscow: INFRA-M, 2023, 297 p. (in Russian).

Received 01.04.2026

Approved after reviewing 18.05.2026

Accepted 01.06.2026



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 7, ВЫПУСК 2, 2026