

Металлокомплексные прекурсоры наноразмерных оксидов цинка и титана и их применение в косметической промышленности

© Мурга^{1*} Зурида Владимировна, Жустарева¹ Ксения Сергеевна,
Лобанов² Николай Николаевич, Исаева² Наталья Юрьевна,
Бычкова¹ Ирина Николаевна

¹ *Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство). ул. Малая Калужская, 1. г. Москва, 119071. Россия. Тел.: +7 (495) 811-01-01. E-mail: myrga-zv@rguk.ru*

² *Российский университет дружбы народов (РУДН). ул. Миклухо-Маклая, 6. г. Москва, 117198. Россия. Тел.: +7 (495) 955-09-10.*

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: комплексные соединения, гидроксидароматические кислоты, наноразмерные оксиды цинка(II) и титана(IV), UVB-фильтры.

Аннотация

Выделены и изучены спектральными и структурными методами анализа комплексные соединения цинка(II) и титана(IV) с рядом ароматических и гетероароматических гидроксикислот. Комплексообразование прекурсоров с катионами цинка(II) в растворах было изучено методом спектрофотометрического титрования. Показано, что процессы комплексообразования сопровождаются смещением лигандных полос $n \rightarrow \pi^*$ переходов при добавлении катионов Zn^{2+} , что указывает на участие неподеленных электронных пар кислорода и азота органических лигандов в координации. Появление в спектрах изобестических точек указывает на равновесные процессы комплексообразования. По результатам спектрофотометрического титрования были рассчитаны составы комплексных соединений и константы устойчивости. Участие карбоксильных групп органических лигандов в координации при комплексообразовании подтверждено методом ИК спектроскопии. Термическую устойчивость комплексных соединений определяли методом термогравиметрического анализа. В интервале температур 100-150 °С происходит удаление молекул воды, которые, вероятно, имеют кристаллизационный характер. Выгорание органической массы заканчивается к 650 °С. Установлено, что в процессе термического разложения индивидуальных металлокомплексов независимо от природы прекурсора образуются микроразмерные оксид цинка и оксид титана в форме рутила. Термическое разложение смесей комплексных соединений цинка и титана приводит к образованию игольчатых наноразмерных кристаллов титаната цинка в фазе перовскита с размерами 200x20 нм, которые при введении в кремовую основу проявляют свойства УФ-фильтра, на 30-45% усиливающие эффективность органического UVB-фильтра этилгексилметоксициннамата, что позволяет рекомендовать их для использования в косметической промышленности вместо традиционно применяемых импортных аналогов. Наилучшую активность проявляют наночастицы, которые выделяются при термическом разложении смесей комплексных соединений цинка(II) и титана(IV) с салициловой кислотой в мольном соотношении 1:1.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Мурга З.В., Жустарева К.С., Лобанов Н.Н., Исаева Н.Ю., Бычкова И.Н. Металлокомплексные прекурсоры наноразмерных оксидов цинка и титана и их применение в косметической промышленности. *Бутлеровские сообщения*. 2025. Т.84. №12. С.112-121. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-112

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Мурга З.В., Жустарева К.С., Лобанов Н.Н., Исаева Н.Ю., Бычкова И.Н. Металлокомплексные прекурсоры наноразмерных оксидов цинка и титана и их применение в косметической промышленности. *Бутлеровские сообщения* С. 2025. Т.11. №4. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-112/ROI-jbc-RC/25-11-4-11

The output for citing the English online version of the article:

Zurida V. Murga, Ksenia S. Zhustareva, Nikolay N. Lobanov, Natalia Yu. Isaeva, Irina N. Bychkova. Metallocomplex precursors of nano-sized zinc and titanium oxides and their application in cosmetic industry. *Butlerov Communications* С. 2025. Vol.11. No.4. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-112/ROI-jbc-C/25-11-4-11

Литература

- [1] M. Pacholczyk, J. Czernicki, T. Ferenc. The effect of solar ultraviolet radiation (UVR) on induction of skin cancers. Wpływ słonecznego promienio-wania ultrafioletowego (UVR) na indukcję nowotworów skóry. *Medycyna Pracy*. **2016**. Vol.67. No.2. P.255-266. DOI: 10.13075/mp.5893.00342.
- [2] N.A. Shaath. Ultraviolet filters. *Photochemical & Photobiological Sciences*. **2010**. Vol.9. P.464-469. DOI: 10.1039/B9PP00174C.
- [3] Свиридова А.А., Ищенко А.А. Солнцезащитные средства. I. классификация и механизм действия органических УФ фильтров. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. **2006**. Т.49. №11. С.3-14. [A.A. Sviridov, A.A. Yshchenko. Sunscreens. I. Classification and mechanism of action of organic UV filters. *News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology*. **2006**. Т.49. №11. P.3-14. (Russian)]
- [4] Албухайдар А., Потапович А.И., Костюк В.А. Растительные полифенолы как эффективные химические фильтры УФ-излучения. *Журн. Белорус. гос. ун-та. Биология*. **2017**. №1. С.3-12. [A. Albuhaydar, A.Y. Potapovich, A.V. Kostyuk. Plant polyphenols as effective chemical UV filters. *Journal of Belarusian State University. Biology*. **2017**. No.1. P.3-12. (Russian)]
- [5] H.A.L. Faco1, M.J. Guillermo, G.S.S. Larido, Z.Z. Pangolima, D.J. Vanzuela, E.M. Faller. Potential Systemic Toxicity of UV Filters in Sunscreen: A Review. *International Journal of Research Publication and Reviews*. **2022**. Vol.3. P.3176-3191.
- [6] E.B. Manaia, C.K.R. Kaminski, M.A. Corrêa, L.A. Chiavacci. Inorganic UV filters. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*. **2013**. Vol.49. P.201-209. DOI: 10.1590/S1984-82502013000200002.
- [7] C. Cole, T. Shyr, H. Ou-Yang. Metal oxide sunscreens protect skin by absorption, not by reflection or scattering. *Photodermatology, photoimmunology & photomedicine*. **2016**. Vol.32. No.1. P.5-10. DOI: 10.1111/phpp.12214.
- [8] S.L. Schneider, H.W. Lim. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*. **2019**. Vol.35. No.6. P.442-446. DOI: 10.1111/phpp.12439.
- [9] A. Popov, A. Priezzhev, J. Lademann, R.A. Myllylä. Monte Carlo calculations of UV protective properties of emulsions containing TiO₂, Si and SiO₂ nanoparticles. *Advanced Laser Technologies. Proceedings of SPIE*. **2007**. Vol. 7022. P.316-322. DOI: 10.1117/12.804096.
- [10] J. Lademann, S. Schanzer, U. Jacobi, H. Schaefer, F. Pflücker, H. Driller, J. Beck, M. Meinke, A. Roggan, W. Sterry. Synergy effects between organic and inorganic UV filters in sunscreens. *Journal of Biomedical Optics*. **2005**. Vol.10. No.1. P.014008. DOI: 10.1117/1.1854112.
- [11] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 009/2011. О безопасности парфюмерно–косметической продукции (утвержден решением комиссии Таможенного союза от 23 сентября 2011 года № 799). Изм. 2022-04-15. Москва. **2022**. 720с. [Technical Regulations of the Customs Union TR CU 009/2011. About the safety of perfumery and cosmetics products (approved by the decision of the Customs Union Commission No.799 dated September 23, 2011). As amended on 2022-04-15. Moscow. **2022**. 720p. (Russian)]
- [12] Ковальчукова О.В., Абсалан Я. Комплексные соединения металлов с органическими лигандами как прекурсоры наноразмерных оксидных катализаторов. Москва. **2022**. 189с. [O.V. Kovalchukova, Ya. Absalan. Complex compounds of metals with organic ligands as precursors of nanoscale oxide catalysts. Moscow. **2022**. 189p. (Russian)]
- [13] Ya. Absalan, O.V. Avramenko, O.V. Kovalchukova. Optimization of the ways of synthesis of the catalysts based on titanium dioxide by the thermal decomposition of titanium tetrabutoxide. *Butlerov Communications*. **2016**. Vol.47. No.8. P.49-55. DOI: jbc-02/16-47-8-49.
- [14] Han Duy Linh, I.G. Bratchikova, N.N. Lobanov, A.N. Utenyshev, O.V. Avramenko, N.Ju. Isaeva, O.V. Kovalchukova. Complex compounds of Ni(II), Cu(II), and Ti(IV) with α-hydroxyaromatic acids as precursors of nano-sized metal oxides. *Butlerov Communications B*. **2024**. Vol.7. No.2. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-5-40/ROI-jbc-B/24-7-2-7
- [15] Han Duy Linh, Yu.D. Lozovskaya, O.V. Avramenko, D.N. Kuznetsov, O.V. Kovalchukova. Study of complexation processes and synthesis of some arylhydrazones of 4-oxypyrazoles containing a fragment of 4-quinoline carboxylic acid. *Butlerov Communications A*. **2023**. Vol.5. No.1. Id.10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-A/23-5-1-10
- [16] J.S. Mansur, M.N.R. Breder, M.C.A. Mansur, R.D. Azulay. Determination of sun protection factor by Spectrum-photometry. *An. Bras. Dermatol.* **1986**. Vol.61. P.121-124.
- [17] Z.V. Murga, K.S. Zhustareva, N.N. Lobanov, N.Yu. Isaeva, I.N. Bychkova. Metallocomplex precursors of nano-sized zinc and titanium oxides and their application in cosmetic industry. *Butlerov Communications C*. **2025**. Vol.11. No.4. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-112/ROI-jbc-C/25-11-4-11

Полная исследовательская публикация _____ Мурга З.В., Жустарева К.С., Лобанов Н.Н., Бычкова И.Н.
[18] Мурга З.В., Жустарева К.С., Лобанов Н.Н., Исаева Н.Ю., Бычкова И.Н. Металлокомплексные
прекурсоры наноразмерных оксидов цинка и титана и их применение в косметической промышленности.
Бутлеровские сообщения С. **2025**. Т.84. №12. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-112/ ROI-jbc-
RC/25-11-4-11

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications C
Advances in Biochemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-C/25-11-4-11

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-112/ROI-jbc-C/25-11-4-11

Metallocomplex precursors of nano-sized zinc ant titanium oxides and their application in cosmetic industry

**Zurida V. Murga, Ksenia S. Zhustareva, Nikolay N. Lobanov,
Natalia Yu. Isaeva, Irina N. Bychkova**

¹ *Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art). Sadovnicheskaya St., 33.
Moscow, 115035. Russia. Phone: +7 (495) 811-01-01. E-mail: myrga-zv@rguk.ru*

² *Peoples Friendship University of Russia (RUDN University). Miklukho-Maklaya St., 6.
Moscow, 117198. Russia. Phone: +7 (495) 955-09-10.*

*Supervising author; †Corresponding author

Keywords: complex compounds, hydroxy aromatic acids, nano-sized zinc(II) and titanium(IV)
oxides, UVB-filters.

Abstract

Complex compounds of zinc(II) and titanium(IV) with a number of aromatic and hydroxyaromatic hydroxy acids have been isolated and studied by spectral and structural analysis methods. The complexation of precursors with zinc(II) cations in solutions was studied by spectrophotometric titration. It is shown that the processes of complexation are accompanied by a shift of the ligand bands of the $n \rightarrow \pi^*$ transitions upon the addition of Zn^{2+} cations, which indicates the participation of lone oxygen and nitrogen electron pairs of organic ligands in coordination. The appearance of isobestic points in the spectra indicates the equilibrium processes of complex formation. Based on the results of spectrophotometric titration, the compositions of complex compounds and stability constants were calculated. The participation of carboxyl groups of organic ligands in coordination during complexation has been confirmed by IR spectroscopy. The thermal stability of the complex compounds was determined by thermogravimetric analysis. In the temperature range of 100-150 °C, water molecules are removed, which are likely to have a crystallization character. The burnout of organic matter ends by 650 °C. It has been established that during the thermal decomposition of individual metal complexes, micro-sized zinc oxide and titanium oxide in the form of rutile are formed, regardless of the nature of the precursor. Thermal decomposition of mixtures of complex zinc and titanium compounds leads to the formation of needle-like nanoscale zinc titanate crystals in the perovskite phase with dimensions of 200x20 nm, which, when introduced into the cream base, exhibit UV filter properties that enhance the effectiveness of the ethyl hexyl methoxy cinnamate organic UVB filter by 30-45%, which allows them to be recommended for use in the cosmetics industry instead of the traditionally used imported analogues. The best activity is shown by nanoparticles that are released during the thermal decomposition of mixtures of complex compounds of zinc(II) and titanium(IV) with salicylic acid in a molar ratio of 1:1.