

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2026 19 (2)

ISSN 1998-2836 (Print)
ISSN 2313-6049 (Online)

2026 19(2)

Издание индексируется Scopus (Elsevier), Emerging Sources Citation Index (WoS, Clarivate Analytics), Российским индексом научного цитирования (НЭБ), представлено в международных и российских информационных базах: Chemical Abstracts, Ulrich's periodicals directory, ProQuest, EBSCO (США), Google Scholar, КиберЛенинка. Включено в список Высшей аттестационной комиссии «Рецензируемые научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования».

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

Журнал Сибирского федерального университета. Химия.
Journal of Siberian Federal University. Chemistry.

Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Главный редактор: *Б.Н. Кузнецов*. Редакторы *А.В. Воробьев, А.В. Прохоренко*.
Корректор *Т.Е. Бастрыгина*. Компьютерная верстка *Е.В. Гревцовой*

№ 2 от 25.06.2026. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издателя:

660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82, стр. 24, ауд. 117.

Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ

660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82а.

*Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-28726 от 29.06.2007 г.,
выданное Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций,
связи и охраны культурного наследия.*

<http://journal.sfu-kras.ru>

Подписано в печать 15.06.2026. Формат 60х90/8. Усл. печ. л. 16,9.

Уч.-изд. л. 16,4. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 25990.

Возрастная маркировка в соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ: 16+

CHIEF EDITOR

Boris N. Kuznetsov, Doctor of Chemistry, Professor. Head of Scientific Direction of Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”. Professor of Siberian Federal University

DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF

- Oxana P. Taran, Doctor of Chemistry, Professor, Head of Laboratory of Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS. Head of Department of Siberian Federal University

EDITORIAL BOARD

- N.Yu. Adonin, Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia
- V.E. Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia
- E.A. Buluchevsky, Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia
- A. Celzard, University of Lorraine, Institut Jean Lamour Nancy, Lorraine, France
- T.G. Cherkasova, T.F. Gorbachev State Technical University, Kemerovo, Russia
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
- S.V. Kachin, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
- S.D. Kirik, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
- A.B. Lavrenov, Center of New Chemical Technologies, FRS BIC SB RAS, Omsk, Russia
- V.A. Likholobov, Federal Research Center “Boreskov Institute of Catalysis” SB RAS, Novosibirsk, Russia
- K.M. Neyman, Universitat de Barcelona, Spain
- V.A. Reznikov, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia
- V.A. Sobyenin, Federal Research Center “Boreskov Institute of Catalysis” SB RAS, Novosibirsk, Russia
- S. Sharada, Department of Chemical Engineering at J.N.T.U.A. College of Engineering, Anantapuramu, India
- O.V. Vodyankina, Tomsk State University, Tomsk, Russia

CONTENTS

Inorganic Chemistry

Alexey A. Nesterov, Arina V. Kazakova

Effect of Manganese Integration Methods on the Electrophysical Properties
of $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ Piezoelectric Phases..... 250

Yuliya D. Peresunko, Sergei V. Azopkov

Adsorption-Coagulation Technology of Wastewater Treatment of Electrochemical Production..... 258

Alexander Ya. Bolsunovsky, Roman V. Borisov, Dmitry V. Dementyev

Assessment of the Mobility of Artificial Radionuclides in the Bottom Sediments
of the Yenisei River by the Procedure of Sequential Extraction 267

Firuz A. Rahimzoda, Izatullo N. Ganiev, Ziyodullo R. Obidov

Chemical and Electrochemical Corrosion of Alloys of the Zn22Al-Cr, Zn22Al-Mn,
and Zn22Al-Ni Systems in Various Environments 281

Organic Chemistry

Gulahmad M. Talybov, Ali Z. Zalov,

Ramiz K. Hasanli, Sadaqat V. İbrahimova

Enantioselective Synthesis of Monoallyl Ethers of α -Glycols And Determination
of Their Absolute Configuration 294

Farah Rana, Muhammad Islam, Omer Mahmood Mumtaz,

Ayesha Saqib, Aysha Afzaal, Hira Arooj,

Eesha Tariq Bhatti, Abdul Rehman Riaz, Saif Ullah Khan

Quisqualis indica as a Source of Natural ACE Inhibitors:

Phytochemical, *In Vitro*, LC-MS/MS-QQQ, and Docking Insights 304

Farqad Talib Ahmed, Marwa Ismail Mubarak,

Hajir Ahmed Mahdi, Ziad T I Alkayar, Abdulqadier Hussien Al khazraji

Preparation of CuO and CdO Nanoparticles Using Cauliflower Leaf Extract, Evaluate
and Compare Their Bioactivities Against the MCF-7 Breast Cancer Cell Line 310

Sergei Y. Lipaikin, Aleksei S. Dorokhin, Galina A. Ryltseva,

Viktor M. Denisov, Tatiana G. Volova and Ekaterina I. Kessler

Spray Drying Technique for the Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)
Microparticles 320

Vladimir A. Levdansky, Alexander V. Levdansky

Synthesis of Allobetulin 3-Thiosemicarbazone and its Heterocyclization
to Allobetulin 1,2,3-Thiadiazole 332

Physical Chemistry

Yacine Aoun, Amira Sbahi,

Said Benramache, Azzeddine Charef,

Abdallah Diha, Okba Belahssen, Abdelghani Lakel

Investigation of the Structural, Optical, and Electrical Properties of Ni-Doped SnO_2
Thin Films Prepared by the Solar Spray Pneumatic Method 342

Artem A. Andreev, Afanasiy A. Dyakonov, Olesya N. Kochmar

The Effect of Vulcanizing System on the Adhesive Interaction
of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene with Nitrile Elastomer..... 355

Timur Yu. Ivanenko, Elizaveta S. Kormes Experimental and Theoretical Study of ESI–MS Fragmentation Pathways in Pyrazole Derivatives.....	369
Alina A. Bragina, Ksenia A. Babina, Ekaterina V. Parkhomchuk Synthesis of ZSM-11 Nanocrystals via Steam-Assisted Crystallization	379
Galina A. Teptereva, Alexander I. Voloshin, Ruslan R. Klimin, Ekaterina A. Ivanchina Lignosulfonate Saponins as foaming Agents in Mineral Flotation Applications	390

Analytical Chemistry

Ali Z. Zalov, Afet T. Huseynova, Nazile S. Huseynova, Elman G. Shirinov, Shahla A. Ibragimova Extraction–Spectrophotometric Determination of Nickel(II) Using Mixed-Ligand Complexes of 1-(5-Chloro- or 5-Bromo-2-Pyridylazo)-2-Hydroxy-4-Mercaptophenol and 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline	404
Olga P. Kalyakina, Maria A. Polosukhina, Sergei N. Kalyakin, Sergei V. Kachin, Andrey P. Kuzmin Sorption-X-Ray Fluorescence Determination of Inorganic Chlorides in Crude Oil Using Fine-Grained Ion-Exchange Resins	418

Petrochemistry

Mekhrob R. Sholidodov, Lubov' K. Altunina Synthesis and Phase Behavior of Binary and Ternary Systems of Deep Eutectic Solvents Based on Glycerol, Urea and Choline Chloride for the Creation of an Environmentally Friendly Oil-Displacing Composition for Enhanced Oil Recovery	430
Uliana A. Frolova, Nikita N. Sviridenko, Khoshim Kh. Urazov, Anton A. Vosmerikov Catalytic Cracking of Plastic Waste Mixtures: Influence of Zeolite Properties on Product Composition.....	441

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

А. А. Нестеров, А. В. Казакова

Влияние способа введения соединений марганца на электрофизические свойства пьезоэлектрических фаз $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ 250

Ю. Д. Пересунько, С. В. Азопков

Адсорбционно-коагуляционная технология очистки сточных вод электрохимического производства..... 258

А. Я. Болсуновский, Р. В. Борисов, Д. В. Дементьев

Оценка мобильности техногенных радионуклидов в донных отложениях реки Енисей методом последовательного химического фракционирования..... 267

Ф. А. Рахимзода, И. Н. Ганиев, Э. Р. Обидов

Химическая и электрохимическая коррозия сплавов систем Zn22Al-Cr , Zn22Al-Mn и Zn22Al-Ni в различных средах 281

Органическая химия

Г. М. Талыбов, А. Э. Залов,

Р. К. Гасанли, С. В. Ибрагимов

Энантиоселективный синтез моноаллиловых эфиров α -гликолей и определение их абсолютной конфигурации 294

Фарах Рана, Мухаммад Ислам, Омер Махмуд Мумтаз,

Айша Сакиб, Айша Афзаал, Хира Арудж,

Иша Тарик Бхатти, Абдул Рехман Риаз, Сайф Уллах Хан

Квисквалис индийский как источник природных ингибиторов АПФ: фитохимические исследования, In Vitro, LC-MS/MS-QQQ и результаты докинга..... 304

Фаркад Талиб Ахмед,

Марва Исмаил Мубарак, Хаджир Ахмед Махди,

Зияд Т И Алькаяр, Адулкадьер Хусейн Аль Хазраджи

Получение наночастиц CuO и CdO с использованием экстракта листьев цветной капусты, оценка и сравнение их биологической активности против клеточной линии рака молочной железы MCF-7 310

С. Ю. Липайкин, А. С. Дорохин, Г. А. Рыльцева,

В. М. Денисов, Т. Г. Волова, Е. И. Кесслер

Использование распылительного высушивания для получения микрочастиц поли(3-гидроксibuтират-co-3-гидроксивалерата) 320

В. А. Левданский, А. В. Левданский

Синтез 3-тиосемикарбазона аллобетулина и его гетероциклизация в 1,2,3-тиадиазол аллобетулина..... 332

Физическая химия

- Я. Аун, А. Сбаихи, С. Бенрамаше,
А. Чареф, А. Диха, О. Белахсен, А. Лакель**
Исследование структурных, оптических и электрических свойств тонких пленок SnO_2 , легированных никелем, полученных пневматическим методом солнечного распыления..... 342
- А. А. Андреев, А. А. Дьяконов, О. Н. Кочмар**
Влияние вулканизирующей системы на адгезионное взаимодействие сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нитрильным эластомером 355
- Т. Ю. Иваненко, Е. С. Кормес**
Экспериментальное и теоретическое исследование ИЭР путей фрагментации производных пиразола 369
- А. А. Брагина, К. А. Бабина, Е. В. Пархомчук**
Синтез нанокристаллов цеолита ZSM-11 методом парофазной кристаллизации 379
- Г. А. Тептерева, А. И. Волошин,
Р. Р. Климин, Е. А. Иванчина**
Сапонины лигносульфонатов как пенообразующие агенты в вопросах флотации минералов..... 390

Аналитическая химия

- А. Э. Залов, А. Т. Гусейнова,
Н. С. Гусейнова, Э. Г. Ширинов, Ш. А. Ибрагимова**
Экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля(II) с использованием смешаннолигандных комплексов 1-(5-хлоро- или 5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенола и 2,9-диметил-1,10-фенантролина 404
- О. П. Калякина, М. А. Полосухина,
С. Н. Калякин, С. В. Качин, А. П. Кузьмин**
Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение неорганических хлоридов в нефти с использованием мелкодисперсных ионитов..... 418

Нефтехимия

- М. Р. Шолитодов, Л. К. Алтунина**
Синтез и фазовое поведение бинарных и тройной систем глубоких эвтектических растворителей на основе глицерина, карбамида и хлорида холина для создания экологически чистой нефтевытесняющей композиции для увеличения нефтеотдачи пластов 430
- У. А. Фролова, Н. Н. Свириденко,
Х. Х. Уразов, А. А. Восмеригова**
Каталитический крекинг смесей пластиковых отходов: влияние характеристик цеолитов на состав продуктов 441



Inorganic Chemistry

Неорганическая химия

EDN: CRGTZK

УДК 537.226.4

Effect of Manganese Integration Methods on the Electrophysical Properties of $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ Piezoelectric Phases

Alexey A. Nesterov*, Arina V. Kazakova
*Southern Federal University
Rostov-on-Don, Russian Federation*

Received 06.12.2025, received in revised form 23.02.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. Three novel low-temperature techniques have been developed for the synthesis of ultrafine powders (UFP) of the ferroelectric phase $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ doped with manganese ions. These methods are designed to significantly reduce the dielectric loss ($\tan \delta$) in the resulting ceramic piezoelectric materials. The reduction in the $\tan \delta$ values is accomplished by introducing manganese in three distinct chemical forms during synthesis: a) aqueous $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ solution, b) $\text{Mn}(\text{III})$ hydroxide gel, or c) $\text{Mn}(\text{IV})$ hydroxide gel. A key advantage over conventional doping is the achievement of a highly uniform distribution of the dopant, even at low concentrations (0.5–1.0 mol%), within every particle of the base UFP. Furthermore, these innovative techniques eliminate the need for a milling step, thereby preventing the common contamination of the base ferroelectric powders with silicon and aluminum impurities. Such contamination is a known factor that exacerbates the thermal degradation of piezoelectric ceramics.

Keywords: piezoelectric properties, piezoelectrics, sol-gel processes, doping, low-temperature process.

Acknowledgements. The study was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FENW-2025–0005).

Citation: Nesterov A. A., Kazakova A. V. Effect of Manganese Integration Methods on the Electrophysical Properties of $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ Piezoelectric Phases. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 250–257. EDN: CRGTZK



Влияние способа введения соединений марганца на электрофизические свойства пьезоэлектрических фаз $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$

А. А. Нестеров, А. В. Казакова

Южный федеральный университет
Российская Федерация, Ростов-на-Дону

Аннотация. С целью снижения значений $\text{tg}\delta$ керамических пьезоматериалов, изготавливаемых на основе фаз состава $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, разработаны три новые низкотемпературные технологии ультрадисперсных порошков указанных сегнетофаз, легированных ионами Mn^{n+} . Эффект снижения значений $\text{tg}\delta$ керамических пьезоматериалов достигается за счёт введения в исходную шихту соединений марганца в виде: а) раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; б) геля гидроксида $\text{Mn}(\text{III})$ или в) геля гидроксида $\text{Mn}(\text{IV})$, что, в отличие от традиционных технологий, позволяет равномерно распределить даже 0,5–1 моль% легирующей добавки в объёме каждой из частиц базовых ультрадисперсных порошков. Также преимуществом разработанных низкотемпературных технологий является отсутствие операции помола, что исключает загрязнение порошков базовой сегнетофазы соединениями кремния и алюминия, которые увеличивают степень её термической деструкции.

Ключевые слова: пьезоэлектрические свойства, пьезоэлектрики, золь-гель процессы, легирование, низкотемпературный процесс.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FENW-2025–0005).

Цитирование: Нестеров А. А., Казакова А. В. Влияние способа введения соединений марганца на электрофизические свойства пьезоэлектрических фаз $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 250–257. EDN: CRGTZK

1. Introduction

Ceramic piezoelectric materials derived from BiFeO_3 - BaTiO_3 ferroelectric systems are attractive for high-temperature transducers owing to their high Curie temperature (420–470°) and sufficient piezoelectric performance ($d_{33} > 110 \text{ pC/N}$) that are acceptable for several types of transducers [1–3]. However commercial adoption of these ceramic piezomaterials is hindered by unresolved issues in the solid-state reaction manufacturing process, encompassing both powder synthesis and the sintering of green bodies. Key challenges are a) development of core-shell grain heterogeneity during sintering, driven by disparate diffusion rates of cations in the A-site (Bi^{3+} , Ba^{2+}) and B-site (Fe^{3+} , Ti^{4+}) sublattices of the $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ solid solution; b) formation of secondary phases induced by the thermal instability of precursor materials. c) elevated dielectric loss ($\tan \delta$), attributed to charge heterogeneity

from mixed-valence Fe^{n+} ions ($n = 2-4$). This phenomenon, explained by Maxwell-Wagner polarization, arises during both synthesis and sintering.

Some problems of the considered type technologies can be solved by replacing the traditional solid-state synthesis method for base ferroelectric phase powders with low-temperature synthesis technologies (LTST), in which heteropoly compounds of Fe(III) and Ti(IV) are used as precursors instead of oxide or carbonate phases. We [13, 14] have established that the interaction of these heteropoly compounds with solutions of barium and bismuth nitrates under standard conditions results in the formation of intermediate polymer phases, whose decomposition at 380–450 ° leads to the formation of crystalline ultrafine powders of ferroelectric phases with a predetermined composition. By changing the formation mechanism of ultrafine powders of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ phases and reducing synthesis temperature, both the appearance of core-shell grains in ferroelectric ceramic samples and the contamination of base powders with grinding media particles (SiO_2 or Al_2O_3) are eliminated. LTST does not involve grinding operations for amorphous or crystalline phase powders. These features not only reduce the probability of degradation of the target ferroelectric phases with $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ composition during synthesis but also prevent the appearance of impurity phases in sintered samples, which constitutes their undeniable advantage.

2. Experiment

2.1. Research methods

The processes of synthesis of ferroelectric phases' UFP were controlled by the method of differential thermal analysis (DTA) on a Diamond TG/DTA derivatograph. The phase analysis of the synthesis products and the determination of the unit cell parameters of the resulting phases were performed using an ARL X'TRA – $\text{Cu}_{K\alpha}$ diffractometer, and the visualization of powder particles and ceramic grains was performed using a JSM-6390LA scanning electron microscope.

2.2. Technologies for manufacturing ultrafine ceramic materials

The synthesis of the UFP phase of the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ was carried out within the framework of the LTST developed by us earlier [13, 14]. Solutions of $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_{2-x}(\text{NO}_3)_{2+2x}]$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ of known molar concentrations were used as precursors of this technology. The formation of the primary amorphous product was carried out in a ReadyTM reactor at a temperature of 20–30°. At the second stage, the primary gel-like synthesis product was separated from the liquid phase by centrifugation and subsequent decantation.

In contrast to the technology presented earlier [13, 14], at the next stage of the process, either the calculated volume of 0.05 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ solution or the calculated volumes of Mn(III) or Mn(IV) hydroxide gels were introduced into the primary synthesis product of the base phase. Gels of Mn(III) and Mn(IV) hydroxides, previously introduced into the primary product, were formed by neutralizing 0.1 M solution of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 0.5 M solution of ammonia, to $\text{pH} \approx 7.5$. To form Mn(III) hydroxide, the resulting suspension containing Mn(II) hydroxide was stirred in air for 60 minutes, which contributed to the oxidation of Mn(II) hydroxide to Mn(III) hydroxide, which was accompanied by a change in the color of the suspension from initially colorless to dark brown. To oxidize Mn(II) hydroxide to Mn(IV) hydroxide, a 7 % solution of hydrogen peroxide was added to the suspension. The introduction of Mn(III) and Mn(IV) hydroxide suspensions into the primary synthesis product of the target phase

was carried out considering their conditional concentrations, the calculation of which was based on the initial molar concentration of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ solution and the volumes of the obtained hydroxide suspensions.

At the next stage of the process, the gel-like primary phase containing alloying additives was intensively mixed for 30 minutes. This operation made it possible to evenly distribute the alloying additives in the volumes of the initial suspensions due to the sorption processes and polycondensation processes in these systems.

At the end of this stage, the suspension was transferred to porcelain cups and dried in a drying oven at a temperature of 100–110 °. (Fig. 1). The UFP of the target phases was formed during the decomposition of the dried alloyed product at 430–450 ° (Fig. 2).

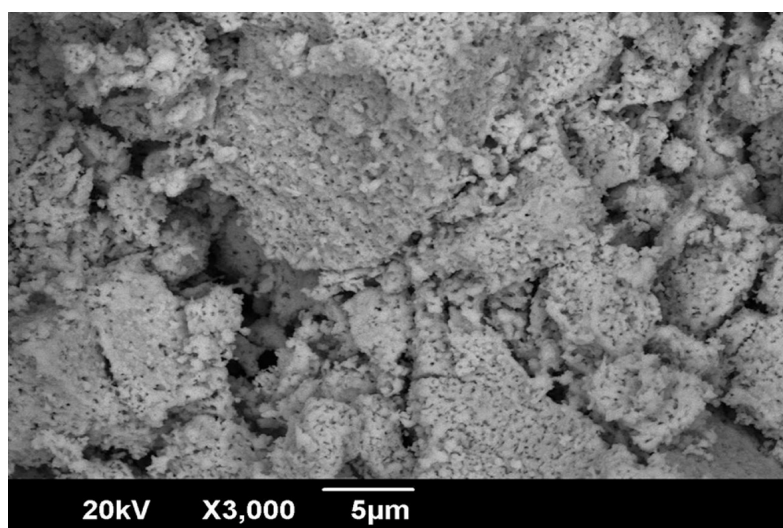


Fig. 1. SEM image of intermediate alloyed synthesis product, after drying at 110 °

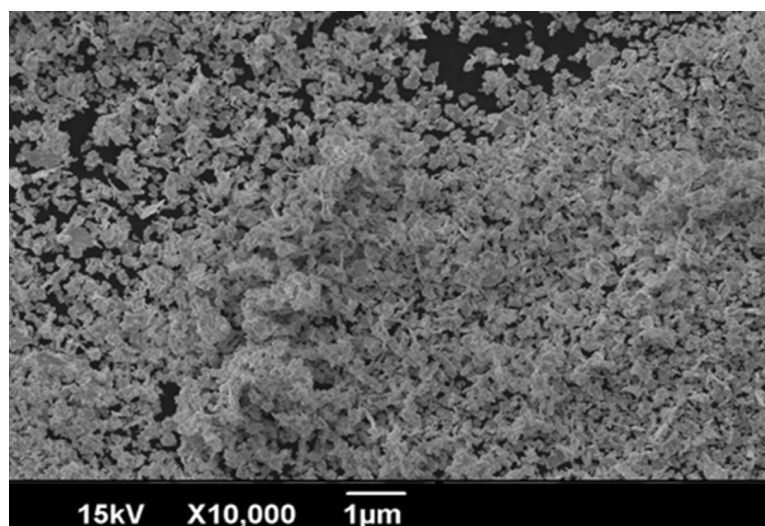


Fig. 2. SEM image of UFP phase composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3 + 0.95 \text{ mol\% MnO(OH)}$

2.3. Manufacture of piezoceramic samples

Piezoceramic samples in the form of disks (10 mm in diameter, 0.5 mm in height) were made from sintered ceramic samples. Silver electrodes were applied to parallel planes by burning a silver-containing paste. The thickness of the samples was regulated by a significant value of their coercive fields, which makes it possible for them to be noticeably polarized (by a constant electric field with a voltage from 3 to 4 kV/mm, at 90–120 ° and a polarization time of up to 1 hour): a) in polysiloxane liquid PES-5; b) only when their value is $\tan\delta < 5$.

The electrophysical parameters (EFP) of ceramic samples made on the basis of doped phases of the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ were determined by traditional methods: a) the value of the static electrical capacitance C_0 of polarized samples and the $\tan\delta$ bridge method; b) the values of the relative permittivity ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), as well as the piezo constant (d_{31}) by dynamic methods (research stand “Censorka-M” manufactured by SCTB Piezopribor, Russia); c) values of the piezo constant (d_{33}) by quasi-static method within “Wide-Range d33 Tester Meter”, APC, USA.

As follows from Fig.2, the product of thermal decomposition of the primary polymer phase consists of agglomerates formed by crystalline particles with a diameter on the order of 0.1 μm .

To investigate the effect of the composition and mass fractions of manganese compounds introduced into the ultrafine powders of base ferroelectric phases on the dielectric loss tangent values of ferroelectric ceramics manufactured based on the $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ phase, disk-shaped samples (11.5 mm in diameter and 4 mm in height) were fabricated by uniaxial pressing from three types of starting batch (differing in the composition of doping additives). The pressed green bodies were placed in corundum crucibles and fired in two stages: a) heating at an average rate of $\approx 20^\circ/\text{min}$ to 420 ° with holding at this temperature for 30 min; b) raising the system temperature to 930–950 ° at an average rate of $27^\circ/\text{min}$ with holding at this temperature for 1–2 hours. The first firing stage is necessary for the formation of numerous crystalline nuclei of ceramic grains, while the second is for sample densification. The significant heating rate of the first firing stage is necessary to achieve the activation energy for the crystallization process of the maximum number of target phase nuclei, while the high rate of temperature change in the system during the second firing stage prevents the appearance of impurity phases in the system that can form due to thermal decomposition of base and intermediate forms.

The microstructure of sintered ceramic samples fabricated from ultrafine powders of the base phase doped with $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ phase (1 mol%) is shown in Fig. 3.

The density of the fabricated ceramics was determined by the hydrostatic weighing method (octane) and amounted to 89 % of the theoretical density for the first sample and 94 % for the second sample. The electrophysical properties of the investigated ceramic samples, based on phases with the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ and doped with various manganese compounds, are presented in Table 1.

3. Results and Discussion

The data in Fig. 4 and Table 1 indicates that the proposed method for alloying UFP phases of the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$, by introducing $\text{Mn}(\text{III})$ and $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ hydroxide into the system, reduces the $\tan\delta$ values of ceramic samples made on their basis to about 2 %. In turn, it makes possible to polarize samples with fields of higher intensity, which contributes to an increase (by 12–18 %) in the values of piezoelectric constants.

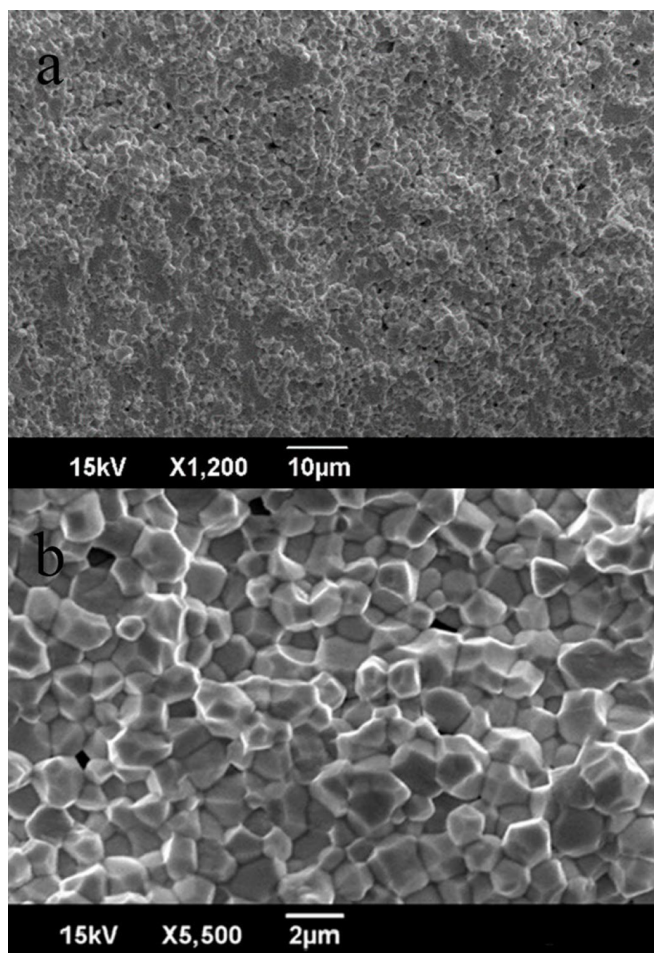


Fig. 3. SEM image of sintered ceramic samples made from UFP of composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% Mn}(\text{NO}_3)_2$: a) – ceramic surface (before grinding), sintered for 80 minutes at a temperature of 930 °; b) – ceramic chip (sintering time 120 minutes at a temperature of 950 °).

Table 1. The influence of the additive composition and its mass fraction within the system on the electrophysical parameters of ceramic samples fabricated from phases with the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$

Manganese additive	mol%	T_k °C	$\tan\delta$	E_c (kV/cm)	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (1kHz)	d_{33} pC/N
No additive	-	485	4.32	20	442	97
MnO_2 (c.)	0,80	492	3,67	22	456	106
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	1,00	508	2,05	33	474	142
$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,75	514	1,93	39	509	157
$\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	1,00	497	3,13	28	466	119

It also follows from the data presented in Fig. 4 and Table 1 that the dielectric losses of the samples under consideration (fixed external conditions) depend both on the degree of oxidation of Mn^{n+} ions included in the alloying additive and on the type of anions introduced into the system. In particular, Mn(III) and Mn(IV) hydroxides have the same composition, but Mn(III) hydroxide reduces

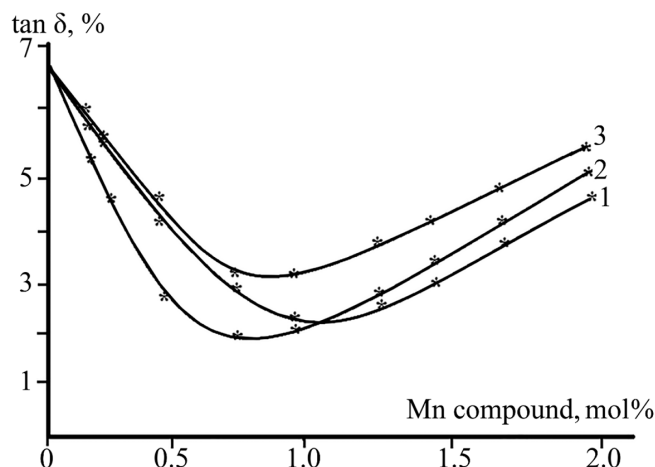


Fig. 4. Change in the $\tan \delta$ values of ceramic samples based on phases of the composition $\text{Bi}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_3$ doped with Mn^{n+} ions by introducing into composition, at the synthesis stage, a variable amount of manganese compounds: (1) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; (2) $\text{Mn}(\text{III})$ hydroxide; (3) $\text{Mn}(\text{IV})$ hydroxide

the values of $\tan \delta$ more effectively (Fig.4). The efficiency of the $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ phase used in the processes under consideration is comparable to that of $\text{Mn}(\text{III})$ hydroxide, but to achieve similar results, the mole fraction of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ introduced into the system must exceed the mass of $\text{Mn}(\text{III})$ hydroxide by more than 1.6 times. This can be attributed to the uncontrolled oxidation of Mn^{2+} ions during the thermal decomposition of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. The efficacy of the studied doping additives can be explained by the capabilities of the employed synthesis techniques, which enable their uniform distribution throughout all grains of the formed ceramic matrix. Furthermore, manganese compounds can contribute to a reduction of the Maxwell-Wagner polarization effect within the grains. This occurs via redox processes taking place within the grain volume, which can decrease the mole fractions of both Fe^{4+} and Fe^{2+} ions.

4. Conclusions

The results on the effectiveness of alloying additives can be explained as the peculiarities of the technologies used to evenly distribute additives over all grains of the formed ceramics, as well as by reducing the Maxwell-Wagner effect in samples due to a decrease in the molar fraction of Fe^{4+} ions in their grains and the possibility of redox processes in their volumes.

Условные обозначения

SEM – Scanning electron microscopy

UFP – Ultrafine powders

References

- [1] Wang D. W., Wang G., Murakami S., et al., $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$: a new generation of lead-free electroceramics. *J. Adv. Dielectr.* 2018, 8, 1830004.
- [2] Chen J., Chen C., Jiang F., et al., Simultaneous enhancement of piezoelectric properties and Curie temperature in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ferroelectrics via simple B-site modification. *J. Mater. Chem.* 2024, 12, 3490.

- [3] Chang S., Chen C., Jiang X., et al., Improved chemical defects, domain structure and electrical properties of BiFeO₃–BaTiO₃ lead-free ceramics by simultaneous Na/Bi codoping and quenching process. *Ceram. Int.* 2023, 49, 16191.
- [4] Wang B., Fu C., Liu X., et al., Microchemical homogeneity and quenching-induced property enhancement in BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics. *Open Ceram.* 2023, 13, 100322.
- [5] Chen J., Tong B., Lin J., et al., Tailoring the chemical heterogeneity of Mn-modified 0.75BiFeO₃–0.25BaTiO₃ ceramics for piezoelectric sensor applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022, 42, 3857.
- [6] Yang L., Chen C., Jiang X., et al., Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties of BiFeO₃–BaTiO₃ lead-free ceramics by simultaneous optimization of Bi compensation and sintering conditions. *Ceram. Int.* 2022, 48, 12866.
- [7] Huang S., Li Q., Yang L., et al., Enhanced piezoelectric properties by reducing leakage current in Co modified 0.7BiFeO₃–0.3BaTiO₃ ceramics. *Ceram. Int.* 2018, 44, 8955.
- [8] Khan S. A., Akram F., Malik R. A., et al., Piezoelectric and ferroelectric properties of lead-free Ga-modified 0.65BiFeO₃–0.35BaTiO₃ ceramics by water quenching process. *Ferroelectrics*. 2019, 541, 54.
- [9] Wan Y., Li Y., Li Q., et al., Microstructure, ferroelectric, piezoelectric, and ferromagnetic properties of Sc-modified BiFeO₃–BaTiO₃ multiferroic ceramics with MnO₃ addition. *J. Am. Ceram. Soc.* 2014, 97, 1809.
- [10] Selbach S. M., Einarsrud M.-A. and Grande T. On the thermodynamic stability of BiFeO₃. *Chem. Mater.* 2009, 21, 169.
- [11] Valant M., Axelsson A.-K. and Alford N. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO₃. *Chem. Mater.* 2007, 19, 5431.
- [12] Bernardo M. S., Jardie T. I., Peiteado M., et al., Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011, 31, 3047.
- [13] Nesterov A. A., Tolstunov M. I., Lebedeva A. V., et al., High-temperature piezomaterials based on doped phases of the BiFeO₃–BaTiO₃ system (low-temperature technologies, electrophysical properties). *Russian Chemical Journal*. 2023, 67, 80.
- [14] Nesterov A. A. and Tolstunov M. I. Production technology and properties of high-temperature piezoceramic materials based on phases in the system (1-y)(Bi_{0.8}Ba_{0.2})Fe_{0.8}Ti_{0.2}O₃–y(Ba_{0.85}Ca_{0.15})Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2023, 14, 1429.

EDN: BVVTCR

УДК 628.3

Adsorption-Coagulation Technology of Wastewater Treatment of Electrochemical Production

Yuliya D. Peresunko*, Sergei V. Azopkov

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Russian Federation, Moscow*

Received 12.01.2026, received in revised form 14.02.2026, accepted 26.03.2026

Abstract. A lot of attention is paid to the issues of wastewater treatment in the electrochemical industry, while the relevance of the topic continues to increase. The involvement of various waste products and innovative reagents will not only reduce the cost of the cleaning process, but also minimize the negative impact on the environment. The main purpose of this work is the purification of wastewater of various origins from copper compounds using the processes of adsorption and coagulation. Carbonizate obtained from the waste of the film processing line was chosen as the sorbent, and a complex titanium-containing coagulant was used as a reagent to intensify the purification process. It has been established that carbonizate is effective against complex copper compounds, which is due to the high chemical affinity of the carbonizate surface and the active ligand group, ammonium tartrate. For dissolved forms of copper, the use of carbonizate was less effective. It is proved that the use of complex titanium-containing coagulants makes it possible to minimize the content of suspended solids and copper ions in water that has passed the stage of adsorption. The consumption of complex reagents was 2 times lower compared to the traditional coagulant, aluminum sulfate. It is noted that the use of complex reagents makes it possible to intensify the processes of sedimentation and filtration of coagulation sludge by 2 and 1.5 times, respectively, compared with aluminum sulfate. The observed acceleration will improve the efficiency of treatment facilities and reduce their size. Based on the results obtained, it was concluded that the combined use of carbonizate from waste and complex titanium-containing reagents in wastewater treatment processes of electrochemical production from copper compounds is highly promising.

Keywords: adsorption, complex titanium-containing coagulant, wastewater, copper, suspended solids.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: yperesunko@mail.ru



Адсорбционно-коагуляционная технология очистки сточных вод электрохимического производства

Ю. Д. Пересунько, С. В. Азопков

Российский химико-технологический университет

имени Д. И. Менделеева

Российская Федерация, Москва

Аннотация. Вопросам очистки сточных вод электрохимической промышленности уделяется много внимания, при этом актуальность тематики продолжает возрастать. Вовлечение различных отходов и инновационных реагентов позволит не только снизить себестоимость процесса очистки, но и минимизировать уровень негативного воздействия на окружающую природную среду. Основной целью данной работы является очистка сточных вод различного происхождения от соединений меди с использованием процессов адсорбции и коагуляции. В качестве сорбента выбран карбонизат, полученный из отходов линии переработки пленки, а в качестве реагента для интенсификации процесса очистки – комплексный титансодержащий коагулянт. Установлено, что карбонизат эффективен в отношении комплексных соединений меди, что обусловлено высоким химическим сродством поверхности карбонизата и активной группы лиганда – аммоний-тартрата. Для растворенных форм меди применение карбонизата было менее эффективно. Доказано, что применение комплексных титансодержащих коагулянтов позволяет минимизировать содержание взвешенных веществ и ионов меди в воде, прошедшей стадию адсорбции. Расход комплексных реагентов был в 2 раза ниже по сравнению с традиционным коагулянтом – сульфатом алюминия. Отмечено, что применение комплексных реагентов позволяет интенсифицировать процессы седиментации и фильтрации коагуляционных шламов в 2 и 1,5 раза соответственно по сравнению с сульфатом алюминия. Наблюдаемое ускорение позволит повысить эффективность работы очистных сооружений и сократить их габариты. На основании полученных результатов был сделан вывод о высокой перспективности совместного применения карбонизата из отходов и комплексных титансодержащих реагентов в процессах очистки сточных вод электрохимического производства от соединений меди.

Ключевые слова: адсорбция, комплексный титансодержащий коагулянт, сточные воды, медь, взвешенные вещества.

Введение

Вопросам очистки сточных вод различных отраслей промышленности посвящено огромное количество исследований и практических разработок. С учетом постоянно ужесточающегося законодательства и сокращения запасов чистой пресной воды вопрос водоочистки становится все более актуальным.

Гальваническое и электрохимическое производство – наиболее яркий негативный пример с точки зрения воздействия на окружающую природную среду. Процессы нанесения покрытий требуют использования ультрапресной воды сверхвысокого качества, при этом на выходе образуются кислотно-щелочные сточные воды, содержащие широкий спектр тяжелых металлов (медь, цинк, кадмий, хром и пр.) и мультианионный состав (сульфаты, хлориды, фосфаты, цианиды). Попадание таких сточных вод в городскую канализацию может привести к гибели активного ила на городских сооружениях глубокой биологической очистки, а также аккумуляции тяжелых металлов вверх по трофическим цепям при попадании недостаточно очищенных стоков в окружающую среду [1–4].

Локальная физико-химическая очистка воды, включающая стадии нейтрализации [5–6], коагуляции и флокуляции в сочетании с процессами отстаивания/флотации позволяет эффективно удалять из воды до 99 % соединений тяжелых металлов [7–10]. Для доочистки воды до уровня ПДК для сброса в горколлектор или водоем рыбохозяйственного назначения применяют методы адсорбции, ионного обмена или мембранные процессы (обратный осмос, электродиализ). Ключевым критерием эффективной эксплуатации подобной системы водоочистки является максимальное снижение концентраций поллютантов в сточной воде перед ее подачей на глубокую доочистку.

Для повышения эффективности или рентабельности процесса реагентной очистки могут применяться дешевые сорбционные материалы, получаемые из крупнотоннажных отходов растительного происхождения. Множество работ подтверждают высокую перспективность различных отходов (косточки фисташки, абрикоса и пр.) в процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов [11–14]. В качестве альтернативного направления интенсификации процессов выделения тяжелых металлов можно выделить осаждение в форме гидроксидов, карбонатов, сульфидов и других нерастворимых соединений [15–17]. Не меньший интерес вызывает интенсификация процессов седиментации или флотации с использованием инновационных коагулянтов. Данные реагенты пришли на смену традиционным коагулянтам на основе соединений алюминия и железа. Титансодержащие реагенты работают при любой температуре и в широком диапазоне pH, при этом их расход в среднем на 20–25 % ниже, а образующиеся коагуляционные шламы быстрее оседают и легче фильтруются.

Основной целью данной работы является исследование процессов адсорбции соединений меди из сточных вод электрохимического производства в сочетании с инновационными, комплексными титансодержащими коагулянтами.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбраны кислотно-щелочные медьсодержащие сточные воды линии меднения (pH 1,35, концентрация ионов меди 19,54 мг/дм³), а также сточная вода нанесения медных покрытий с использованием комплексных аммоний-тарtratных электроли-

тов (рН 5,21, концентрация ионов меди 11,37 мг/дм³). Кислотно-щелочной сток предварительно нейтрализовали до рН 9,0–9,5 с отделением осадка гидроксида меди.

Определение концентрации тяжелых металлов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с магнитной плазмой на приборе «Спектроскай» (ГК «Скайград», Россия) [18–19].

В качестве адсорбирующего материала был выбран карбонизат (650 °С, 60 минут) полученный из «жмыха»: склеенный пластик и бумага (соответственно 78/22 %) – отход линии переработки пленки, а также образец комплексного титансодержащего коагулянта, полученный по описанной ранее технологии [20–22]. В качестве образца сравнения использовали сульфат алюминия – традиционный коагулянт.

Процесс адсорбции проводили в статическом режиме, при скорости перемешивания 150 об/мин в течение 30 минут. Затем в систему вводили коагулянт и интенсивно перемешивали в течение 2 минут, фаза хлопьеобразования 8 минут (медленное перемешивание 20 об/мин) и седиментация в течение 30 минут. Все опыты проводили на лабораторном флокуляторе JLT 4 Velp (Italia) [20, 23].

Скорость седиментации определяли спектрофотометрически, а скорость фильтрации оценивали, пропуская заданный объем жидкости в течение 60 секунд, через фильтр синяя лента.

Определение поверхностных характеристик образцов карбонизата проводили на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics Instrument Corp., USA).

Размер дисперсных частиц определяли на приборе Analysette 22 NanoTec Fritsch (Germani).

Определение содержания взвешенных веществ (в пересчете с мутности по каолину) проводили на портативном фотометре HANNA 98703 (HACH, USA).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены характеристики карбонизата, полученного из отходов процесса переработки пленки.

Из данных табл. 1 видно, что процесс термообработки «жмыха» позволяет получать углеродсодержащий продукт с высоким содержанием углерода. Высокая удельная поверхность и определенный объем пор позволяют предположить наличие развитых адсорбционных свойств у карбонизата. Активация данного карбонизата была признана не рентабельной и в дальнейшем не изучалась.

На следующем этапе эксперимента была исследована сорбционная емкость карбонизата в отношении ионов меди. В сточную воду вводили карбонизат, перемешивали и отделяли карбонизат фильтрацией через сетку 100 мкм. Данные по эффективности извлечения ионов меди из реальных сточных вод представлены на рис. 1.

Таблица 1. Характеристики карбонизата «жмыха» процесса переработки пленки

Table 1. Characteristics of the carbonized “cake” of the film processing process

Содержание, % масс.					Объем пор, см ³ /г	Удел. повер. м ² /г	Выход, карбон. %
С	О	Н	N	S			
88,21	7,36	3,75	0,68	-	0,18	238,42	31

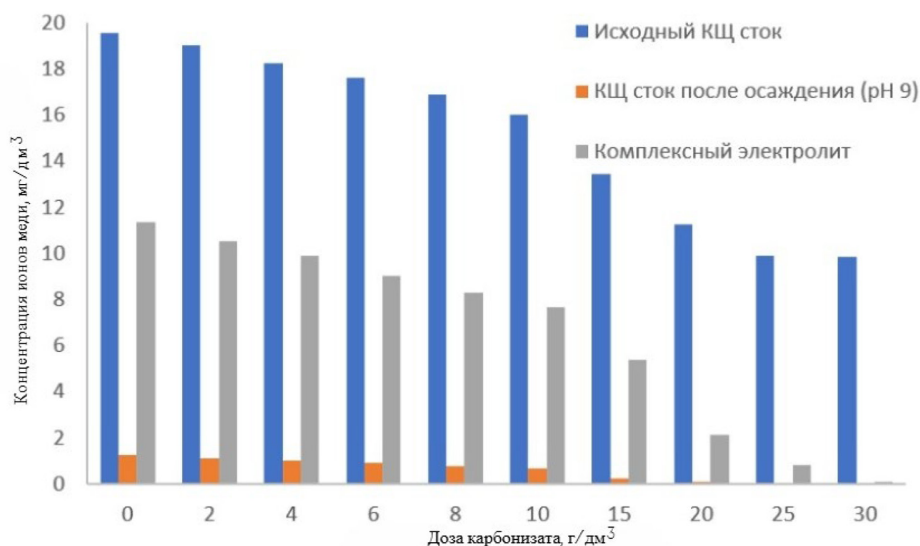


Рис. 1. Извлечения ионов меди из сточных вод карбонизатом

Fig. 1. Extraction of copper ions from wastewater by carbonate

Из данных рис. 1 хорошо видно, что карбонизат наиболее эффективен в отношении комплексных соединений меди, что обусловлено высоким химическим сродством поверхности карбонизата и активной группы лиганда – аммоний-тартрата. Для растворенных форм меди применение карбонизата было менее эффективно. Очищенная вода характеризовалась характерным черным окрасом и высоким содержанием взвешенных веществ, представленных в основном микрочастицами карбонизата с размером 15–20 мкм. Содержание взвешенных веществ (микрочастицы гидроксидов меди и углерода) в воде после обработки карбонизатами составляло 220–430 мг/дм³. Для кислотно-щелочного стока, прошедшего стадию нейтрализации и адсорбции, был достигнут норматив сброса в городской коллектор.

Следующим этапом экспериментов стала доочистка предварительно обработанной воды образцами комплексного титансодержащего коагулянта и сульфата алюминия. Данные по эффективности удаления соединений меди и взвешенных веществ представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Эффективность коагуляционной доочистки (pH 7,01) сточной воды от соединений меди, мг/дм³

Table 2. Efficiency of coagulation aftertreatment (pH 7,01) of wastewater from copper compounds, mg/dm³

Объект исследования	Доза коагулянта, мг(Ме _x O _y)/дм³						
	0	5	10	15	20	25	30
Комплексный титансодержащий коагулянт							
Исходный КЩ сток	11,27	7,51	2,31	1,12	0,87	0,75	0,72
Комплексный электролит	2,12	1,89	1,21	0,86	0,75	0,69	0,68
Сульфат алюминия							
Исходный КЩ сток	11,27	10,15	8,96	6,15	2,58	1,71	1,65
Комплексный электролит	2,12	2,01	1,96	1,89	1,85	1,65	1,59

Таблица 3. Остаточные концентрации взвешенных веществ после коагуляционной доочистки (pH 7,01) сточной воды, мг/дм³Table 3. Residual concentrations of suspended solids after coagulation aftertreatment (pH 7.01) of wastewater, mg/dm³

Объект исследования	Доза коагулянта, мг(МехОу)/дм ³						
	0	5	10	15	20	25	30
Комплексный титансодержащий коагулянт							
Исходный КЩ сток	412	380	212	21	1,6	0,8	0,75
КЩ сток после осаждения (pH 9)	380	364	201	23	1,9	1,1	0,9
Комплексный электролит	219	201	155	36	9,5	2,3	1,9
Сульфат алюминия							
Исходный КЩ сток	412	401	390	280	113	54	21
КЩ сток после осаждения (pH 9)	380	370	354	301	142	65	18
Комплексный электролит	219	217	198	105	43	13	11

Анализируя данные табл. 2 и 3 видно, что применение комплексного коагулянта для всех объектов исследования было более эффективным в сравнении с традиционным алюминийсодержащим коагулянтом. Остаточные концентрации взвешенных веществ и меди были почти в 10 раз ниже по сравнению с сульфатом алюминия, при этом расход комплексного реагента (дозировка для сопоставления остаточной концентрации) был в среднем в 2 раза ниже. Повышенная эффективность комплексных коагулянтов обусловлена процессами адсорбции на хорошо развитой поверхности продуктов гидролиза соединений титана, а также процессами зародышеобразования (нейтрализации заряда) [20, 24–26].

Заключительным этапом экспериментов стало сравнение среднего (для трех образцов) времени седиментации (осаждения) и фильтрации коагуляционных шламов в зависимости от типа применяемого коагулянта. Полученные в результате эксперимента данные представлены на рис. 2.

Из данных рис. 2 видно, что применение комплексного титансодержащего коагулянта позволяет сократить время седиментации более чем в 2 раза, при этом скорость фильтрации коагуляционных шламов была в среднем в 1,5 раза выше. Указанные преимущества позволяют не только повысить эффективность сооружений очистки, но и сократить их габариты.

Заключение

В рамках проделанной работы проведена оценка совместного применения адсорбентов (карбонизаторов) и инновационных комплексных титансодержащих коагулянтов.

Установлено, что применение карбонизаторов, полученных из отходов переработки полимерной пленки позволяет эффективно удалять из воды органические комплексы меди, при этом также наблюдается снижение концентрации ионов меди в кислотно-щелочных стоках с кислым и слабощелочным значением pH. Насыщенные тяжелыми металлами шламы карбонизата могут быть регенерированы кислотной промывкой и подвергнуты повторной термообработке для восстановления сорбционных свойств, однако данный вопрос требует отдельного углубленного изучения и запланирован в рамках последующих исследований.

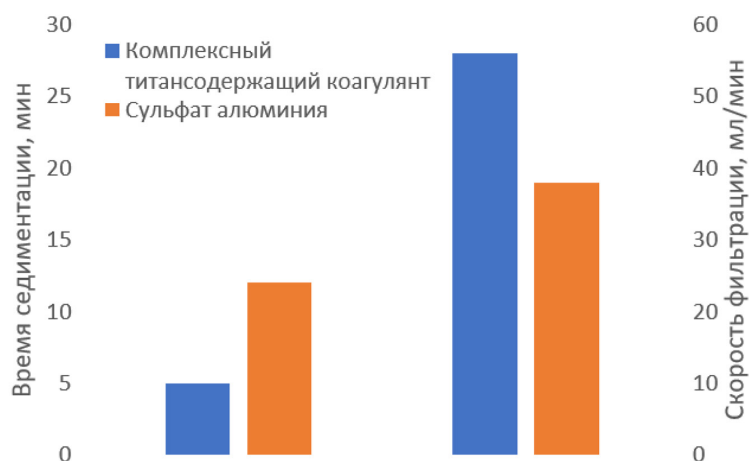


Рис. 2. Седиментационные и фильтрационные характеристики коагуляционных шламов

Fig. 2. Sedimentation and filtration characteristics of coagulation sludge

Доказано, что применение комплексных титансодержащих коагулянтов позволяет минимизировать содержание взвешенных веществ и ионов меди в воде, прошедшей стадию адсорбции. Расход комплексных реагентов был в 2 раза ниже по сравнению с традиционным коагулянтом – сульфатом алюминия.

Отмечено, что применение комплексных реагентов позволяет интенсифицировать процессы седиментации и фильтрации коагуляционных шламов в 2 и 1,5 раза соответственно по сравнению с сульфатом алюминия. Наблюдаемое ускорение позволит повысить эффективность работы очистных сооружений и сократить их габариты.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о высокой перспективности совместного применения карбонизата из отходов полимерперерабатывающего производства и инновационных комплексных титансодержащих реагентов в процессах очистки сточных вод электрохимического производства от соединений меди.

Список литературы / References

- [1] Abrashov A., Grigoryan N., Korshak Y., Vagramyan T., Grafov O., Mezhuev Y. Regularities of the Formation of a Green Superhydrophobic Protective Coating on an Aluminum Alloy after Surface Modification with Stearic Acid Solutions. *Metals* 2021, № 11, P. 1718. DOI: 10.3390/met11111718.
- [2] Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Vagramyan T.A., et al. New Anticorrosion Coatings Based on Crosslinked Copolymers of Pyrrole and Epoxy-Containing Compounds. *International Polymer Science and Technology* 2018. Vol. 41(4), P. 53–60. DOI: 10.1177/0307174X1404100409.
- [3] Bibaj E., Lysigaki K., Nolan J.W., Seyedsalehi M., Deliyanni E.A., Mitropoulos A.C., Kyzas G.Z. Activated carbons from banana peels for the removal of nickel ions. *Int. J. Environ. Sci. Technol* 2019. Vol. 16, P. 667–680. DOI: 10.1007/s13762–018–1676–0.
- [4] Bashir A., Malik L.A., Ahad S., Manzoor T., Bhat M.A., Dar G., Pandith A.H. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environ. Chem. Lett.* 2019. Vol. 17, P. 729–754. DOI: 10.1080/25765299.2020.1756177.

[5] Lejwoda P., Świnder H. & Thomas M. Evaluation of the mobility of heavy metals in the sediments originating from the post-galvanic wastewater treatment processes. *Environ Geochem Health* 2023. Vol. 45, P. 7877–7888. DOI: 10.1007/s10653-023-01686-6.

[6] Lejwoda P., Świnder H., Thomas M. Evaluation of the stability of heavy metal-containing sediments obtained in the wastewater treatment processes with the use of various precipitating agents. *Environmental Monitoring and Assessment* 2023. Vol. 195 (4), № 442. DOI: 10.1007/s10661-023-11036-9

[7] Shahrokhi-Shahraki R., Benally C., El-Din M.G., Park J. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere* 2021. Vol. 264, № 128455. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128455.

[8] Huang Y., Wu D., Wang X., Huang W., Lawless D., Feng, X. Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation. *Sep. Purif. Technol.* 2016. Vol. 158, P. 124–136. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.12.008.

[9] Ali I., Alyona S., Tatiana K., et al. Facile adsorption-electroflotation method for the removal of heavy metal ions from water using carbon nanomaterials. *Environ Sci Pollut Res* 2023. Vol. 30, P. 38970–38981. DOI: 10.1007/s11356-022-24509-0.

[10] Pavlenko V.V., Abbas Q., Przygocki P., Kon'kova T., Supiyeva Z., Abeykoon N., Mansurov Z.A. Temperature Dependent Characteristics of Activated Carbons from Walnut Shells for Improved Supercapacitor Performance. *Eurasian Chemico-Technological Journal* 2023. Vol. 20(2), P. 99–105. DOI: 10.18321/ectj695.

[11] Sverguzova S.V., Shaikhiev I.G., Fomina E.V., Galimova R.Z. Use of chestnut shell (Castanea) as adsorption material for removing pollutants from natural and sewage waters: a review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2020. Vol. 945 (1), № 012072. DOI: 10.1088/1757-899X/945/1/012072.

[12] Shaikhiev I., Shaykhieva K., Sverguzova S., Fomina E., Vinogradenko Y., Fediuk R., Amran M., Svintsov A.P., de Azevedo A.R.G., Gunasekaran M. Removing Pollutants from Sewage Waters with Ground Apricot Kernel Shell Material. *Materials* 2022. Vol. 15 (10), № 3428. DOI: 10.3390/ma15103428.

[13] Shaikhiev I.G., Kraysman N.V., Sverguzova S.V. Using cucurbits by-products as reagents for disposal of pollutants from water environments (A literature review). *Biointerface Research in Applied Chemistry* 2021. Vol. 11 (5), P. 12689–12705. DOI: 10.33263/BRIAC 115.1268912705.

[14] Shaikhiev I.G., Kraysman N.V., Sverguzova S.V. Review of Pistachio (Pistacia) Shell Use to Remove Pollutants from Aqua Media. *Biointerface Research in Applied Chemistry* 2023. Vol. 13 (4), № 389. DOI: 10.33263/BRIAC 134.389.

[15] Fazullin D.D., Mavrin G.V., Savelyeva A.V., Savelyev S.N., Dryakhlov V.O., Shaikhiev I.G. Sewage treatment from heavy metal ions by the method of deposition, using sulfur-alkaline wastewater as a reagent. *International Journal of Green Pharmacy* 2017. Vol. 11 (4), P. 831–835.

[16] Šuránek, M., Melichová, Z. & Thomas, M. Removal of cadmium and cobalt from water by Slovak bentonites: efficiency, isotherms, and kinetic study. *Environ Sci Pollut* 2024. Vol. 31, 29199–29217. DOI: 10.1007/s11356-024-33133-z.

[17] Thomas M., Melichová Z., Šuránek M., Kuc J., Więckol-Ryk A., Lochyński P. Removal of Zinc from Concentrated Galvanic Wastewater by Sodium Trithiocarbonate: Process Optimization and Toxicity Assessment. *Molecules* 2023. Vol. 28(2), P. 546. DOI: 10.3390/molecules28020546.

- [18] Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Chernyshev P. I., Vizen N. S. Synthesis of Titanium Trichloride. *Inorganic Materials* 2020. Vol. 56, № 5, P. 507–511. DOI:10.1134/S 002016852005009X.
- [19] Kuzin E. N. Application of the method of atomic emission spectroscopy with microwave (magnetic) plasma in the processes of identifying the chemical composition of steelmaking waste. *Chernye metally* 2022. № 10, P. 79–82. DOI:10.17580/chm.2022.10.13.
- [20] Kuzin E. N. Preparation and use of complex titanium-containing coagulant from quartz-leucoxene concentrate. *Journal of Mining Institute* 2024. Vol. 267, P. 413–420.
- [21] Kuzin E. N. Synthesis and Use of Complex Titanium-Containing Coagulant in Water Purification Processes. *Inorganics* 2025. Vol. 13 (1), № 9. DOI: 10.3390/inorganics13010009.
- [22] Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Evaluation of effectiveness of use of complex coagulants for wastewater treatment processes of mechanical engineering. *ChemChemTech* 2019. Vol. 62 (10), P. 140–146. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5939.
- [23] Kuzin E., Averina Y., Kurbatov A., Kruchinina N., Boldyrev V. Titanium-Containing Coagulants in Wastewater Treatment Processes in the Alcohol Industry. *Processes* 2022. Vol. 10, № 440. DOI: 10.3390/pr10030440.
- [24] Shon H., Vigneswaran S., Kandasamy J., Zareie M., Kim J., Cho D., Kim J. H. Preparation and characterization of titanium dioxide (TiO_2) from sludge produced by TiCl_4 flocculation with FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ coagulant aids in wastewater. *Sep. Sci. Technol.* 2009. Vol. 44, P. 1525–1543. DOI: 10.1080/01496390902775810.
- [25] T.-H., Navarrete-López A. M., Li S., Dixon D. A., Gole J. L. Hydrolysis of TiCl_4 : Initial steps in the production of TiO_2 . *J. Phys. Chem. A* 2010. Vol. 114(28), P. 7561–7570. DOI: 10.1021/jp102020h.
- [26] Kruchinina N. E., Kuzin E. N. Obtaining of hardened forms of aluminium-silicate coagulants and their use in water-purification and water treatment. *Tsvetnye Metally*. 2016. Vol. 10. pp. 8–13. DOI: 10.17580/tsm.2016.10.01

EDN: CABMSI

УДК 550.424.4:543.2

Assessment of the Mobility of Artificial Radionuclides in the Bottom Sediments of the Yenisei River by the Procedure of Sequential Extraction

Alexander Ya. Bolsunovsky^{a*},
Roman V. Borisov^b, Dmitry V. Dementyev^a

*^aInstitute of Biophysics
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 26.02.2026, received in revised form 23.03.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. Artificial radionuclides, including the transuranic ^{241}Am , have been detected in the bottom sediments (BS) of the Yenisei River in the zone of influence of the Rosatom Mining and Chemical Combine, even after the nuclear reactor was shut down in 2010. This paper presents the first comparative analysis of the potential mobility of artificial radionuclides in Yenisei River sediment core layers, taking into account their formation time and the presence of radioactive microparticles. Radionuclide mobility in the bottom sediments was assessed using two sequential extraction schemes. The high potential mobility of ^{241}Am and ^{152}Eu persists for a long time in all layers of sediment cores. The high binding strength of ^{137}Cs to sediment mineral matter (up to 100 %) remains constant over time. Results of fractionation of bottom sediments with radioactive microparticles showed that ^{241}Am is more mobile compared to ^{137}Cs and ^{60}Co . The long-term persistence of potential mobility of artificial radionuclides in sediments must be taken into account when predicting radionuclide bioavailability in the Yenisei River ecosystem.

Keywords: bottom sediments, Yenisei River, artificial radionuclides, sequential extraction, mobile forms of radionuclides, radioactive microparticles.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: radecol@ibp.ru

Acknowledgements. This study was conducted within the framework of a state assignment to the Institute of Biophysics SB RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FWES-2024–0024).

Citation: Bolsunovsky A. Ya., Borisov R. V., Dement'ev D. V. Assessment of the Mobility of Artificial Radionuclides in the Bottom Sediments of the Yenisei River by the Procedure of Sequential Extraction. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 267–280. EDN: CABMSI



Оценка мобильности техногенных радионуклидов в донных отложениях реки Енисей методом последовательного химического фракционирования

А. Я. Болсуновский^{а*}, Р. В. Борисов^б, Д. В. Дементьев^а

^аИнститут биофизики СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В донных отложениях (ДО) реки Енисей в зоне влияния Горно-химического комбината Росатома после остановки ядерного реактора в 2010 году продолжают регистрироваться техногенные радионуклиды, включая трансурановый элемент ^{241}Am . В работе впервые приведены результаты сравнительного анализа потенциальной мобильности техногенных радионуклидов в слоях кернов ДО реки Енисей с учётом времени образования и наличия радиоактивных микрочастиц. Мобильность радионуклидов в ДО оценивалась методом последовательного химического фракционирования по двум схемам. Высокая потенциальная мобильность радионуклидов ^{241}Am и ^{152}Eu сохраняется длительное время для всех слоёв кернов ДО. Для ^{137}Cs высокая прочность связывания с минеральным веществом ДО (до 100 %) не изменяется во времени. По данным фракционирования ДО с микрочастицами показано, что ^{241}Am в форме микрочастиц является более миграционным по сравнению с ^{137}Cs и ^{60}Co в форме микрочастиц. Сохранение длительное время разной потенциальной мобильности техногенных радионуклидов в ДО необходимо учитывать при прогнозе биодоступности радионуклидов в экосистеме реки Енисей.

Ключевые слова: донные отложения, река Енисей, техногенные радионуклиды, последовательное химическое фракционирование, мобильные формы радионуклидов, радиоактивные микрочастицы.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания ИБФ СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования РФ (проект № FWES-2024–0024).

Цитирование: Болсуновский А. Я., Борисов Р. В., Дементьев Д. В. Оценка мобильности техногенных радионуклидов в донных отложениях реки Енисей методом последовательного химического фракционирования // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 267–280. EDN: CABMSI

Введение

Пойма реки Енисей в среднем течении содержит техногенные радионуклиды в результате деятельности Горно-химического комбината (ГХК) Росатома в г. Железногорске Красноярского края [1–6]. Ранее в составе ГХК работали реакторный завод с тремя ядерными реакторами и радиохимический завод. Все реакторы и радиохимический завод были остановлены более 10 лет назад (2010 и 2015 гг.). В настоящее время на комбинате запущено производство уран-плутониевого (МОХ) топлива для нового типа ядерных реакторов и переработка отработанного ядерного топлива, которое сопровождается поступлением техногенных радионуклидов в пойму р. Енисея, по информации ГХК [7]. Донные отложения (ДО) и живые организмы экосистемы реки Енисей содержат техногенные радионуклиды, в том числе трансурановые, не только вблизи комбината, но и на значительном расстоянии по течению реки [1, 2, 4–6, 8]. Это свидетельствует как о переносе радионуклидов в составе взвешенного вещества ДО, так и их мобильных форм с водным потоком по течению реки от комбината.

Распределение радионуклидов в ДО и почвенных грунтах варьируется от нахождения в поровых растворах в виде ионов до ассоциации с твёрдой фазой ДО, которая может быть в катионно-обменной форме, посредством адсорбции или соосаждения с оксидами металлов [9–10]. Ключевыми механизмами миграции, понимание которых позволяет прогнозировать биодоступность радионуклидов в водных системах, выступают реакции растворения-осаждения, сорбционно-десорбционное взаимодействие, а также диффузионный перенос. Для изучения мобильных форм радионуклидов в ДО используют различные вариации метода последовательного химического фракционирования [9, 11–13]. Такие методы основаны на селективном переводе в раствор органических и неорганических соединений, присутствующих в ДО, в составе которых могут находиться радионуклиды. По уменьшению миграционной подвижности радионуклидов в ДО выделяют их формы – водорастворимая, обменная и необменная. Знания о формах нахождения радионуклидов позволяют прогнозировать их поведение в объектах окружающей среды (почвах, донных отложениях) и оценивать возможные пути миграции и биодоступность.

Метод последовательного химического фракционирования ранее использовали для оценки мобильности радионуклидов в ДО реки Енисей в зоне влияния ГХК [4–5, 14–17]. Химическое фракционирование проб поверхностных слоёв ДО р. Енисея показало разную степень потенциальной мобильности техногенных радионуклидов в водной экосистеме – от максимальной для ^{241}Am и изотопов европия до минимальной для ^{60}Co и ^{137}Cs [4–5, 14, 16]. Однако эти исследования проводили в период работы реакторного и радиохимического заводов на ГХК (до 2015 г.). Очевидно, что после остановки этих заводов и запуска новых производств на ГХК физико-химические формы поступивших в разное время техногенных радионуклидов в ДО могут изменяться и, следовательно, влиять на их потенциальную мобильность [9, 11, 12].

Цель работы – сравнительный анализ мобильности техногенных радионуклидов в разных слоях донных отложений реки Енисей в зоне влияния ГХК при использовании двух схем последовательного химического фракционирования.

Экспериментальная часть

Отбор и предварительная подготовка проб донных отложений

В качестве объектов исследования использовали два керна ДО (Е15–1 и Е15–2), отобранных в реке Енисей в 2022 г. на удалении около 15 км от промплощадки ГХК, в протоке вблизи села Балчуг (56°27'56" N, 93°42'03" E). Длина кернов составила 61 см. Для химического фракционирования, а также проверки возможного влияния фактора времени (возраст образования слоя ДО) на мобильность техногенных радионуклидов в ДО использовали пробы верхних (0–7, 7–10 и 10–13 см) и нижних (52–55, 55–58 и 58–61 см) слоёв кернов Е15–1 и Е15–2. Во время работы реактора в 1997–2008 гг. поверхностные пробы ДО возле с. Балчуг уже исследовали с помощью химического фракционирования [4–5, 14].

Известно, что в пробах ДО в ближней зоне влияния ГХК содержатся радиоактивные микрочастицы [5, 18–20], которые могут оказать влияние на результаты химического фракционирования. Для выделения радиоактивных микрочастиц использовали метод последовательного квартования исходной пробы ДО и γ -спектрометрических измерений отдельных частей этой пробы (от 10 до 260 грамм).

Результаты элементного анализа

Вещественный и минералогический состав проб верхних (0–13 см) и нижних (52–61 см) слоёв ДО кернов Е15–1 и Е15–2, отобранных вблизи с. Балчуга в 2022 г., был определён методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и химического (силикатного) анализов в 2023 г. в Институте геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск). Полученные значения концентраций основных элементов не отличались для нижних и верхних слоёв кернов ДО: доминировал кремний (57–60 %), алюминий (13.0–13.7 %), железо (5.0–5.7 %); на уровне 2 % были MgO, CaO, Na₂O и K₂O. Эти концентрации основных элементов совпадали с ранее полученными для ДО, отобранными вблизи с. Балчуга в 1997–2007 гг. [4]. За исследуемый период 1997–2022 гг. отбора ДО можно отметить низкую вариабельность основных элементов проб ДО вблизи с. Балчуг.

Схемы последовательного химического фракционирования

Для исследования прочности связывания радионуклидов и их миграционной способности в пробах ДО реки Енисей ранее использовали общепринятую в мире методику последовательного химического фракционирования Tessier [9] в модификации Semizhon и соавторов [5]. Условия и реактивы для каждой стадии стандартной схемы Tessier № 1 приведены в табл. 1. Путём последовательного квартования исходной пробы ДО с контролем на содержание радионуклидов на каждой стадии отбирали навеску 40 г. Пробу помещали в термостойкий стакан объёмом 2000 см³ и добавляли 400 см³ соответствующего свежеприготовленного экстрагирующего раствора (табл. 1). Суспензию механически перемешивали с использованием шейкера в течение заданного времени (табл. 1), а затем разделяли фазы фильтрованием на обеззоленных фильтрах «синяя лента». После каждой стадии осадок и фильтр промывали небольшими порциями горячей дистиллированной воды, доводя суммарный объём фракции до 500 см³. Нерастворимый осадок (фракция 6) после выделения пяти фракций сушили в сушильном шкафу и озольяли в муфельной печи при 400 °С. После охлаждения осадок перетирали в фарфоровой ступке и помещали в геометрию для измерения.

Таблица 1. Схема последовательного химического фракционирования стандартная ДО № 1 и модифицированная* ДО № 2

Table 1. Sequential extraction schemes of standard BS No. 1 and modified* BS No. 2

Фракции		Условия выщелачивания		
		Химические реагенты	Т, °С	Время, ч
1	Обменная	NH ₄ Ac (pH7)	25	24
2	Карбонаты	NH ₄ Ac (pH5)		8
3	Полуторные оксиды и гидроксиды Fe, Mn	NH ₂ OH·HCl в 25 % HAc		3
4	Органическое вещество	H ₂ O ₂ + HNO ₃ (до 0.05 M)	85	3
5	Аморфные силикаты	NaOH (0.2M)	80	1
(5*)	(Необменные формы)	(HCl 6M)	(~100)	(1)
6 (остаток)	Неразложившийся минеральный остаток	—	—	—

Проведённое ранее химическое фракционирование проб ДО по стандартной схеме № 1 (табл. 1) показало, что присутствие микрочастиц в пробах приводит к 100 %-й доле активности радионуклида (⁶⁰Co или ¹³⁷Cs) в минеральном остатке (фракция 6) [4–5]. Это свидетельствует о прочности связанности этих радионуклидов с матрицей частицы. Для того чтобы оценить степень прочности связанности радионуклида с матрицей частицы в ДО, необходимо частично разложить минеральный остаток. Для этого мы исключили из стандартной схемы Tessier (табл. 1) фракцию 5 (Аморфные силикаты), а вместо неё ввели новую фракцию 5* (Необменные формы) (табл. 1), согласно которой проводили экстрагирование радионуклидов 6M HCl (80 мл) из ДО при кипячении. Используемая нами Схема фракционирования № 2 (табл. 1) является модификацией Метода последовательной экстракции Павлоцкой [21].

Методы измерения

Для измерения активности техногенных радионуклидов (включая трансурановый ²⁴¹Am) в исходных пробах ДО, в пробах после квартования с радиоактивными микрочастицами и полученных фракциях ДО использовали γ-спектрометр фирмы Canberra (США) со сверхчистым германиевым детектором с тонким бериллиевым окном, позволяющим регистрировать γ-кванты с энергией от 30 кэВ. Время измерения проб варьировало от 40000 до 90000 секунд. Статистические расчёты проводили с помощью программы Excel MS Office. Относительная ошибка в определении активности радионуклидов в пробах ДО и полученных фракциях ДО после фракционирования была ≤ 30 %.

Результаты и обсуждение

Проведённый γ-спектрометрический анализ проб ДО зарегистрировал такие техногенные радионуклиды, как ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, ¹⁵²Eu и ²⁴¹Am, а также природный радионуклид ⁴⁰K в пробах как верхних (0–7 и 7–10 см), так и нижних (52–55 и 55–58 см) слоёв кернов (табл. 2). Удельная

активность ^{40}K почти не меняется для верхних и нижних слоёв, что может свидетельствовать о близком минералогическом составе ДО по глубине кернов и согласуется с данными вещественного и минералогического анализа. При этом содержание техногенных радионуклидов в нижних слоях ДО многократно превышает содержание этих радионуклидов в верхних слоях. Удельная активность техногенных радионуклидов в верхних слоях ДО, отобранных в 2022 г. (табл. 2), была в несколько раз меньше активности радионуклидов в поверхностных пробах ДО, отобранных в 2008 г. (до остановки реактора ГХК) [14]. Это свидетельствует о сокращении радиоактивных сбросов ГХК в р. Енисей после остановки реактора в 2010 г. Датировка слоёв этих кернов, аналогично данным работы [22], показала разницу в возрасте образования верхних и нижних слоёв ДО приблизительно в 30–35 лет.

*Последовательное химическое фракционирование
проб донных отложений по стандартной схеме № 1*

На первом этапе исследования мобильности радионуклидов в ДО проводили последовательное химическое фракционирование по стандартной схеме № 1 (табл. 1). В результате исследования распределения радионуклидов по химическим фракциям верхних слоёв кернов ДО (0–7 и 7–10 см) отбора 2022 г. (табл. 2) получено, что наибольшая доля ^{60}Co и ^{137}Cs была в минеральном остатке (фракция 6) – 80–100 % (рис. 1). Минимальная доля экстрагируемого ^{137}Cs (1 %) связана с карбонатами (фракция 2), а также с оксидами и гидроксидами металлов и органическим веществом (фракции 3 и 4) – 2 %. Для ^{60}Co суммарная доля радионуклида, связанного в ДО с оксидами и гидроксидами металлов и органическим веществом (фракции 3 и 4), была значительно выше – до 20 %. Ранее, в 2008 г., проводили химическое фракционирование поверхностных слоёв ДО керна E15, отобранного вблизи с. Балчуга, и на рис. 1 представлены результаты распределения радионуклидов по фракциям [14]. Согласно этой работе, максимальная доля ^{60}Co и ^{137}Cs также была в минеральном остатке (фракция 6) – 94 % для ^{137}Cs и 88 % для ^{60}Co (рис. 1), что совпадает с данными фракционирования ДО отбора 2022 г. Ранее в работе [5] отмечали низкую суммарную подвижность ^{137}Cs (3–9 %) и ^{60}Co (не более 20 %) после пяти последовательных стадий фракционирования ДО реки Енисей. Таким образом, на основании настоящей работы и ранее опубликованных данных можно утверждать, что за период с 2008 по 2022 гг. доля необратимо связанного ^{137}Cs и ^{60}Co с минеральным веществом верхних слоёв ДО реки Енисей не изменилась и остаётся высокой (рис. 1). Авторы работы [10] проводили последовательное химическое фракционирование почв Чернобыльской зоны аварии по схеме Tessier [9] и получили 91 % ^{137}Cs в минеральном остатке. Все это доказывает прочное связывание ^{137}Cs и ^{60}Co в почвах и поверхностных слоях ДО.

Для двух из пяти верхних слоёв кернов E15–1 и E15–2 ДО р. Енисей, отобранных в 2022 г., получено, что радионуклиды ^{60}Co и ^{137}Cs были на 100 % в минеральном остатке (фракция 6), что могло свидетельствовать о присутствии труднорастворимых радиоактивных частиц (рис. 1). Однако используемые для фракционирования навески проб ДО, как отмечали выше, предварительно анализировали на наличие радиоактивных частиц методом квартования, они не содержали частиц с относительной высокой активностью ^{60}Co и ^{137}Cs . Как следует из данных табл. 2, содержание ^{60}Co и ^{137}Cs не отличалось существенно между пробами разных верхних

Таблица 2. Содержание радионуклидов в верхних (0–7 и 7–10 см) и нижних (52–55 и 55–58 см) слоях кернов E15–1 и E15–2 ДО р. Енисей, отобранных в 2022 г. и используемых для химического фракционирования по схеме № 1

Table 2. Radionuclide content in the upper (0–7 and 7–10 cm) and lower (52–55 and 55–58 cm) layers of cores E 15–1 and E 15–2 of the Yenisei River sediments, collected in 2022 and used for sequential extraction schemes No. 1

Код пробы, слой в см	K-40, Бк/кг	Co-60, Бк/кг	Cs-137, Бк/кг	Eu-152, Бк/кг	Am-241, Бк/кг
E15 (0–7 см) (2008) *	500±28	200±12	200±15	128±4	6±1
E15–1 (0–7 см) /1	540±29	23±1	120±5	29±1	2.8±0.4
E15–1 (0–7 см) /2	520±28	15±1	110±5	28±1	5.8±0.5
E15–2 (0–7 см) /2	450±27	13±1	85±4	23±1	3.8±0.4
E15–1 (7–10 см) /2	495±30	41±2	110±5	40±2	2.7±0.5
E15–2 (7–10 см) /1	587±35	21.5±1	143±5	45±2	16±3
E15–1 (52–55 см) /1	545±31	43±2	630±27	310±5	13±2
E15–1 (52–55 см) /3	520±29	40±2	590±26	255±5	28±2
E15–2/ (52–55 см) /3	527±30	25±1	635±35	176±4	7.5±1
E15–1 (55–58 см) /1	485±26	29±1	595±26	185±4	13±1
E15–2 (55–58 см) /2	530±29	37±1	520±23	255±5	17±1

* – данные работы [14] по фракционированию ДО, отобранных в 2008 г. вблизи с. Балчуга.

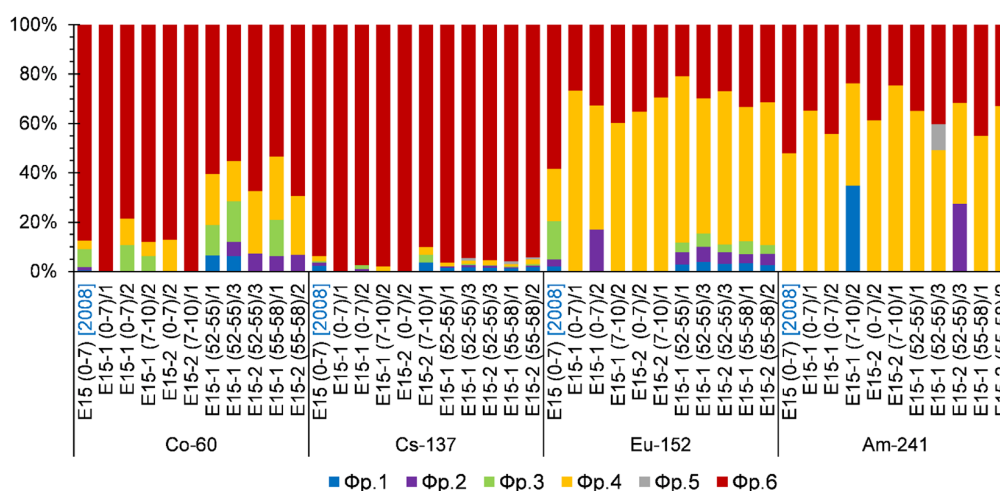


Рис. 1. Распределение радионуклидов по химическим фракциям (%) в верхних (0–7 и 7–10 см) и нижних (52–55 и 55–58 см) слоях кернов E15–1 и E15–2 ДО р. Енисей, отобранных в 2022 г. Для сравнения приведены данные работы [14] по фракционированию проб ДО, отобранных в 2008 г. (кern E15, 2008)

Fig. 1. Distribution of radionuclides by chemical fractions (%) in the upper (0–7 and 7–10 cm) and lower (52–55 and 55–58 cm) layers of cores E 15–1 and E 15–2 of the Yenisei River sediments, collected in 2022. For comparison, the data from [14] on the fractionation of samples of the surface BS taken in 2008 (core E 15, 2008) are presented

слоёв кернов. Возможно, в отдельных пробах присутствовали микрочастицы низкой активности радионуклидов.

Распределение ^{152}Eu по химическим фракциям верхних слоёв кернов ДО существенно отличается от такового для ^{137}Cs и ^{60}Co (рис. 1). Во-первых, доля прочно связанного ^{152}Eu в минеральном остатке (фракция 6) существенно меньше – 30–40 %, и во-вторых, значительно возросла доля ^{152}Eu , связанного с органическим веществом (фракция 4) – до 60–70 %. По данным фракционирования ДО отбора 2008 г. [14], доля необратимо связанного ^{152}Eu во фракции 6 составляла 55 %, а доля ^{152}Eu , связанного в ДО с оксидами и гидроксидами металлов и органическим веществом (фракции 3 и 4), доходила до 35 % (рис. 1). Аналогичные результаты были опубликованы ранее [5] для ДО р. Енисей до остановки реактора – доля связанного с органическим веществом ^{152}Eu доходила до 53 %. Следовательно, за период с 2008 по 2022 гг. доля связанного ^{152}Eu в минеральном остатке ДО р. Енисей изменилась с 55 до 30–40 %, но при этом увеличилась доля ^{152}Eu , связанного с органическим веществом, с 22 до 60–70 %.

Ранее проведённые исследования [4–5, 14] по фракционированию проб ДО реки Енисей в 2004–2008 гг. показали близкую потенциальную мобильность ^{241}Am и ^{152}Eu . В настоящей работе при фракционировании верхних слоёв ДО, отобранных в 2022 г., получена доля ^{241}Am в минеральном остатке (фракция 6) в интервале 25–45 %, что совпадает с долей прочно связанного ^{152}Eu в минеральном остатке – 30–40 % (рис. 1), а также с долей ^{241}Am в этой же фракции ДО отбора 2008 г. – 50 % (рис. 1). При этом ^{241}Am , как и ^{152}Eu , в основном был связан с органическим веществом – от 40 до 65 % и только в одном случае ^{241}Am был отмечен в мобильной обменной фракции 1 (35 %). Химическое фракционирование проб верхних слоёв ДО отбора 2022 г., по сравнению с фракционированием поверхностных проб 2004–2008 гг., не выявило существенного изменения доли необратимо связанных радионуклидов (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{152}Eu и ^{241}Am) в минеральном остатке, но показало долговременное сохранение высокой потенциальной мобильности таких радионуклидов, как ^{241}Am и ^{152}Eu .

Для нижних слоёв кернов ДО (52–55 и 55–58 см) доля ^{137}Cs в минеральном остатке (фракция 6) была 94–96 % и почти не изменилась, по сравнению с долей ^{137}Cs в этой фракции для верхних слоёв (0–7 и 7–10 см) – 98–100 % (рис. 1). Доля экстрагируемого ^{137}Cs в мобильных и потенциально мобильных фракциях также была на низком уровне. В отличие от ^{137}Cs , доля ^{60}Co в минеральном остатке нижних слоёв ДО уменьшилась до 50–70 %, по сравнению с долей ^{60}Co в верхних слоях (80–100 %). Уменьшение доли ^{60}Co в минеральном остатке нижних слоёв ДО связано с возрастанием доли ^{60}Co в мобильных фракциях (1 и 2) до 10 %, а также возрастанием ^{60}Co в потенциально мобильной органической фракции 4 и фракции 3 (оксиды и гидроксиды металлов) до 25 и 15 % соответственно (рис. 1).

Распределение ^{152}Eu по фракциям в нижних слоях кернов ДО не отличается существенно от верхних слоёв (рис. 1). Так, доля прочно связанного ^{152}Eu в минеральном остатке проб нижних слоёв была 25–35 %, что близко к ^{152}Eu в этой фракции в верхнем слое (30–40 %). Максимальные доли ^{152}Eu , связанного с органическим веществом (фракция 4) для нижних и верхних слоёв кернов ДО составляли 65 и 70 %, т.е. практически совпадали. Следует отметить, что в нижних слоях, в отличие от верхних слоёв кернов, несколько увеличилась доля ^{152}Eu в мобильных фракциях (1 и 2) до 7–10 %. Это может свидетельствовать об увеличении мобильности ^{152}Eu в нижних слоях кернов. Но для ^{152}Eu , в отличие от ^{60}Co , эффект увеличения мобильно-

сти в нижних слоях не столь значителен и требует продолжения исследований. Распределение ^{241}Am по фракциям нижних слоёв кернов ДО также не отличается существенно от распределения ^{241}Am для верхних слоёв, аналогично данным для ^{152}Eu (рис. 1). Доля ^{241}Am в минеральном остатке проб нижних слоёв ДО была 35–45 %, что близко к ^{241}Am в этой фракции верхнего слоя (25–45 %). Основная доля экстрагируемого ^{241}Am в нижних слоях, как и в верхних слоях, была связана с органическим веществом ДО.

Проведённые исследования возможного влияния фактора времени (разница в возрасте образования нижних и верхних слоёв кернов ДО составила 30–35 лет) на потенциальную мобильность двух радионуклидов ^{137}Cs и ^{241}Am в ДО не дали достоверного подтверждения. Для ^{152}Eu фактор времени приводит к увеличению мобильных форм (фракции 1 и 2) в нижних слоях кернов ДО. Для ^{60}Co влияние фактора времени также подтверждается, поскольку в нижних, более ранних по времени образования слоях ДО выявлено как уменьшение доли ^{60}Co в минеральном остатке (фракция 6), так и значительное увеличение доли ^{60}Co в мобильных и потенциально мобильных формах (фракции 1–4) (рис. 1). Изменение подвижности ^{60}Co , который, как правило, связан в нижних слоях с оксидами металлов, может быть обусловлено изменением факторов среды (рН, окислительно-восстановительный потенциал) [23]. В нижних слоях ДО рН обычно снижается, смещаясь в кислую сторону, что обусловлено переходом от окислительных к анаэробным условиям. Зарегистрированная достоверная разница в удельной активности радионуклидов (^{241}Am , ^{152}Eu , ^{137}Cs , ^{60}Co) между верхними и нижними слоями кернов ДО (табл. 2), а также между поверхностными слоями ДО одного района отбора спустя 14 лет (табл. 2) не повлияла существенно на характер распределения радионуклидов по фракциям и потенциальную мобильность (рис. 1).

Последовательное химическое фракционирование проб донных отложений по схеме № 2

Результаты химического фракционирования проб ДО по стандартной схеме № 1 (рис. 1), а также опубликованные данные [4–5] объясняли случаи 100 %-й доли радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs в неразложившемся минеральном остатке (фракция 6) присутствием микрочастиц в пробах. Это свидетельствует о прочности связанности этих радионуклидов с матрицей частицы. Для того чтобы оценить степень прочности связанности радионуклида с матрицей частицы, необходимо частично разложить минеральный остаток. Для этого мы исключили из стандартной схемы Tessier № 1 (табл. 1) фракцию 5 (Аморфные силикаты), а вместо нее ввели новую фракцию 5* (Необменные формы) (табл. 1), согласно которой проводили экстрагирование радионуклидов 6М HCl из ДО при кипячении (Схема № 2 в табл. 1). Как уже отмечали выше, согласно схеме № 2 во фракции 5* (Необменные формы) должны быть радионуклиды, которые ранее были не очень прочно связаны с матрицей частиц (фракции 6).

Для химического фракционирования по новой схеме № 2 использовали пробы керна ДО Е15 района Балчуг, часть из которых были объектами фракционирования по стандартной схеме № 1 (рис. 1). В табл. 3 приведён радионуклидный состав одной пробы верхнего слоя (10–13 см) и двух проб нижней части керна (55–58 и 58–61 см), используемых для фракционирования по схеме № 2. Методом последовательного квартования проб ДО были выявлены две пробы, которые по данным γ -спектрометрии показали высокие активности ^{137}Cs и ^{241}Am , т.е. содер-

жали радиоактивные Cs-микрочастицы и Am-микрочастицы. Так, содержание ^{137}Cs и ^{241}Am в пробе верхнего слоя (10–13 см) достигало 2470 и 640 Бк/кг, что многократно превышало содержание этих радионуклидов в других слоях и навесках проб ДО кернов E15 (табл. 2 и 3). Другая проба нижнего слоя (58–61 см) была с высокой активностью ^{241}Am до 104 Бк/кг, т.е. содержала Am-микрочастицы (табл. 3). Из приведённых данных следует, что содержание ^{60}Co в разных слоях варьирует в небольшом диапазоне – 38–59 Бк/кг, что может свидетельствовать об отсутствии Co-частиц. Также для фракционирования по новой схеме № 2 использовали пробу керна ДО E15 слоя 55–58 см, которая не содержит частицы, но часть этой пробы ранее была подвергнута химическому фракционированию по стандартной схеме № 1 (рис. 1). В данном случае проба ДО E15 (55–58 см) будет служить контрольной пробой для сравнения двух схем фракционирования.

Проба ДО E15 (10–13 см), содержащая микрочастицы ^{137}Cs и ^{241}Am , была объектом химического фракционирования по схеме № 2. В результате фракционирования пробы с микрочастицами произошло уменьшение доли двух радионуклидов в минеральном остатке: с 70 до 39 % для ^{137}Cs , и с 11 до 7 % для ^{241}Am , при сравнении с данными фракционирования контрольной пробы ДО E15 (55–58 см) по схеме № 2 (рис. 2). При этом отмечено существенное увеличение доли радионуклидов в новой фракции 5* (Необменные формы). И только для ^{60}Co новая схема фракционирования № 2 не привела к уменьшению доли в минеральном остатке и даже наоборот – весь ^{60}Co использованной пробы на 100 % был во фракции 6 (рис. 2). Это свидетельствовало о присутствии в пробе ДО Co-микрочастиц, которые не были выявлены методом квартования, как и для других поверхностных проб ДО при фракционировании по схеме № 1 (рис. 1 и 2).

Проба ДО E15 (58–61 см) содержала Am-микрочастицы, но меньшей активности, в сравнении с пробой E15 (10–13 см) и также была объектом химического фракционирования по схеме № 2. Из рис. 2 следует, что, как и в другой пробе с Am-микрочастицами E15 (10–13 см), доля ^{241}Am в минеральном остатке также минимальная (не более 10 %). При этом доля ^{241}Am в органической фракции (фракция 4) уменьшается с 55 % для контрольной пробы E15 (55–58 см) и до 10–30 % для проб с Am-микрочастицами (рис. 2). Для радионуклидов ^{137}Cs и ^{152}Eu распределение по фракциям пробы ДО E15 (58–61 см) с Am-микрочастицами не отличалось от распределения радионуклидов в контрольной пробе без частиц E15 (55–58 см). В этой пробе E15 (58–61 см) поведение ^{60}Co при фракционировании также отличалось от контрольной пробы без частиц, поскольку отсутствовал ^{60}Co в относительно миграционных фракциях (фракции 2, 3

Таблица 3. Содержание радионуклидов в верхнем (0–13 см) и нижних (55–61 см) слоях ДО керна E15, отобранных в 2022 г. и используемых для химического фракционирования по схеме № 2

Table 3. Content of radionuclides in the upper (0–13 cm) and lower (55–61 cm) layers of the sediments of core E 15, collected in 2022 and used for sequential extraction schemes No. 2

Код пробы (слой)	Масса пробы, г	Co-60, Бк/кг	Cs-137, Бк/кг	Eu-152, Бк/кг	Am-241, Бк/кг
E15 (10–13 см) с частицей	19	59±2	2470±120*	39±2	640±40*
E15 (58–61 см) с частицей	19	38±1	730±30	289±5	104±5*
E15 (55–58 см). Контроль	30	47±2	560±25	259±6	11,9±1,1

* – пробы ДО содержали радиоактивные микрочастицы.

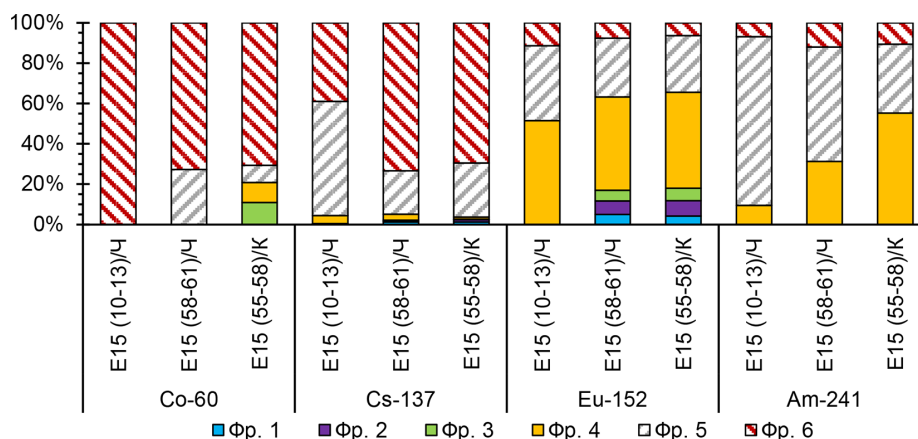


Рис. 2. Распределение радионуклидов по химическим фракциям радионуклидов (%) в отдельных слоях керна E15 ДО р. Енисей, отобранного в 2022 году, при использовании новой схемы фракционирования № 2. Пробы E15 (10–13 см) и E15 (58–61 см) содержат микрочастицы

Fig. 2. Distribution of radionuclides by chemical fractions of radionuclides (%) in individual layers of core E 15 of the Yenisei River sediments, collected in 2022, using the new sequential extraction schemes No. 2. Samples E 15 (10–13 cm) and E 15 (58–61 cm) contain microparticles

и 4), при сравнении с распределением ^{60}Co по Схеме № 1 и Схеме № 2 (рис. 1 и 2). Для данной пробы ДО E15 (58–61 см) с Am-микрочастицами радионуклид ^{60}Co на 30 % был во фракции 5* и на 70 % ^{60}Co – в минеральном остатке (фракция 6). Это также свидетельствует о присутствии ^{60}Co -микрочастиц.

Использование новой схемы фракционирования № 2 для контрольной пробы ДО E15 (55–58 см) (рис. 2) при сравнении со стандартной схемой № 1 показало для трёх радионуклидов (^{137}Cs , ^{152}Eu и ^{241}Am) уменьшение доли радионуклидов во фракции минерального остатка 6 и увеличение доли во фракции 5* (Необменные формы) на величину 20–30 % (рис. 2). Это свидетельствует о более сильном химическом воздействии новой фракции 5* (6M HCl) Схемы № 2, по сравнению со стандартной фракцией 5 (0.2M NaOH) Схемы № 1. И только для ^{60}Co не отмечено изменения доли радионуклида во фракции минерального остатка 6 Схемы № 2, несмотря на более сильные химические условия новой фракции 5.

Ранее отмечали [12–13], что металлы (радионуклиды) в первых двух фракциях (обменная и карбонаты) ДО являются потенциально биодоступными для биоты и мобильными в окружающей среде. Радионуклиды во фракциях 3 и 4 (оксиды Fe-Mn и органическое вещество) также могут быть потенциально биодоступными при определённых условиях – оксиды Fe-Mn могут быть нестабильны, и органическое вещество может разложиться [9, 12–13]. В обзоре методов химического фракционирования [13] отмечается, что в большинстве публикаций «биодоступным/мобильным пулом» радионуклидов являются все фракции химического фракционирования за исключением минерального остатка. Следовательно, в нашей работе оценка «биодоступного/мобильного пула» радионуклидов будет основана на первых пяти фракциях химического фракционирования.

По результатам проведённых исследований прочности связывания техногенных радионуклидов по стандартной схеме фракционирования № 1 в верхних и нижних слоях керна ДО

района Балчуг (рис. 1) получена последовательность, согласно которой ^{137}Cs и ^{60}Co наиболее прочно связаны с ДО, а ^{152}Eu и ^{241}Am – менее прочно ($^{137}\text{Cs} \geq ^{60}\text{Co} > ^{152}\text{Eu} \approx ^{241}\text{Am}$). Использование новой схемы химического фракционирования № 2 для исследования прочности связывания радионуклидов в ДО верхних и нижних слоёв керна, содержащих микрочастицы ^{137}Cs и ^{241}Am (рис. 2), изменило ряд последовательности прочности связывания радионуклидов: $^{60}\text{Co} > ^{137}\text{Cs} > ^{152}\text{Eu} \approx ^{241}\text{Am}$. На основании полученных данных можно утверждать, что ^{241}Am в форме микрочастиц является более миграционным и биодоступным по сравнению с ^{137}Cs в форме микрочастиц. Несмотря на то что в исследованных пробах квартование пробы ДО не выявило Со-микрочастицы, метод химического фракционирования показал 100 % присутствие ^{60}Co в минеральном остатке, т.е. прочносвязанной форме. Вероятно, ^{60}Co находится в более труднорастворимой форме в сравнении с радионуклидами ^{241}Am и ^{137}Cs в составе микрочастиц в ДО.

Заключение

Проведённый γ -спектрометрический анализ проб ДО реки Енисей в ближней зоне влияния ГХК (с. Балчуг) зарегистрировал многократное превышение техногенных радионуклидов (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{152}Eu и ^{241}Am) в нижних (52–61 см) слоях кернов по сравнению с верхними (0–13 см), что свидетельствует о сокращении радиоактивных сбросов ГХК в р. Енисей после остановки реактора в 2010 г. В отдельных слоях ДО были отмечены радиоактивные микрочастицы, содержащие ^{137}Cs и ^{241}Am .

В результате исследований прочности связывания техногенных радионуклидов по стандартной схеме фракционирования № 1 в верхних и нижних слоях кернов ДО установлено, что разница в возрасте их образования (35 лет) не повлияла на потенциальную мобильность радионуклидов ^{137}Cs и ^{241}Am , но увеличила долю мобильных форм радионуклидов ^{152}Eu и ^{60}Co в нижних слоях кернов. Наиболее прочно связаны с ДО ^{137}Cs и ^{60}Co (в нерастворимом остатке 55–100 %), а ^{152}Eu и ^{241}Am – менее прочно (в нерастворимом остатке 25–45 %). Полное сохранение радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs в неразложившемся минеральном остатке обусловлено присутствием в пробах радиоактивных микрочастиц. Для оценки прочности связанности радионуклида с матрицей частиц была предложена схема № 2 химического фракционирования ДО, в которой минеральный остаток частично разлагается в 6М HCl. После фракционирования проб ДО по схеме № 2, содержащих микрочастицы ^{137}Cs и ^{241}Am , наблюдается уменьшение доли двух радионуклидов (^{137}Cs и ^{241}Am) в минеральном остатке, при сравнении с результатами фракционирования контрольной пробы ДО без частиц. Однако для ^{60}Co новая схема не привела к уменьшению его доли в минеральном остатке, что показывает прочную связь радионуклида ^{60}Co с микрочастицами. Сохранение длительное время высокой потенциальной мобильности отдельных техногенных радионуклидов в ДО, независимо от их удельной активности, необходимо учитывать при прогнозе биодоступности радионуклидов в экосистеме реки Енисей.

Список литературы / References

[1] Bolsunovsky A. Ya., Ermakov A. I., Myasoedov B. F., Novikov A. P., and Sobolev A. I. New data on the content of transuranic elements in bottom sediments of the Yenisei River. *Doklady Earth Sciences*, 2002. V. 387, No. 8, P. 971–974.

- [2] Сухоруков Ф.В., Дегерменджи А.Г., Белоліпецкий В.М., Болсуновский А.Я., Ковалев С.И., Косолапова Л.Г., Мельгунов М.С., Рапута В.Ф. Закономерности распределения и миграции радионуклидов в долине реки Енисей. Новосибирск: Изд-во СО РАН. Филиал «Гео», 2004. 286 с. [Sukhorukov F.V., Degermendzhy A.G., Belolipetsky V.M., Bolsunovsky A.Ya, Kovalev S.I., Kosolapova L.G., Melgunov M.S., Raputa V.F. (Eds.) Distribution and migration of radionuclides in the Yenisei Plain. Publ. House of SB RAS, Department “Geo”, Novosibirsk, 2004. 286 p. (In Russ.)].
- [3] Linnik V.G., Brown J.E., Dowdall M., Potapov V.N., Nosov A.V., Surkov V.V., Sokolov A.V., Wright S.M., Borghuis S. Patterns and inventories of radioactive contamination of island sites of the Yenisey River, Russia. *J. Environ. Radioactivity*. 2006. V. 87, P. 188–208.
- [4] Bolsunovsky A. Artificial radionuclides in sediment of the Yenisei River. *Chemistry and Ecology*. 2010. 26 (6). P. 401–409.
- [5] Semizhon T., Röllin S., Spasova Y., Klemm E. Transport and distribution of artificial gamma-emitting radionuclides in the River Yenisei and its sediment. *J. Environ. Radioactivity*. 2010. V.101, P. 385–402.
- [6] Bolsunovsky A., Dementyev D., Vachrushev V. Transport of artificial radionuclides over long distances downstream along the Yenisei River during the 1966 extreme flood event. *Doklady Earth Sciences*, 2021, Vol. 498, Part 2, pp. 514–518.
- [7] Отчет по экологической безопасности ФГУП «ГХК». Железногорск: ФГУП «ГХК», 2024. 48 с. [Otchet po ekologicheskoi bezopasnosti FGUP “GKhK”, 2024. (In Russ.)]. Available at: https://www.sibghk.ru/static-page/view?id_category=8&id=395
- [8] Bolsunovsky A., Dementyev D., Trofimova E. Biomonitoring of radioactive contamination of the Yenisei River using aquatic plants. *J. Environ. Radioactivity*. 2020. V. 211. Art. No. 106100.
- [9] Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 1979. V.51(7), P. 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- [10] Manakhov D.V., Emelyanov A.M., Karpukhin M.M., Lipatov D.N., Agapkina G.I., Mamikhin S.V. Comparison of methods for assessment of radionuclide speciation in soils. *Biology Bulletin*. 2019. V.46. P. 1671–1678.
- [11] Salbu B., Lind O.C., Skipperud L. Radionuclide speciation and its relevance in environmental impact assessments. *J. Environ. Radioactivity*. 2004. V. 74, Issues 1–3, P. 233–242.
- [12] Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W. and Stingeder G.J. Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2004. V. 76, No. 2, P. 415–442. <https://doi.org/10.1351/pac200476020415>
- [13] Bacon J.R. and Davidson C.M. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*. 2008. V. 133, P. 25–46. DOI: 10.1039/b711896a
- [14] Bolsunovsky A.Y., Degermendzhy A.G. Comparison of the mobilities of uranium and artificial radionuclides in the sediment of the Yenisei River. *Doklady Earth Sciences*, 2013, Vol. 448, Part 2, pp. 221–224. DOI: 10.1134/S 1028334X13020116
- [15] Bolsunovsky A., Borisov R., Melgunov M. New data on mobility of transuranium elements in sediments of the Yenisei River. *J. Environ. Radioactivity*. 2023. V. 270, No. 107285. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2023.107285>

- [16] Bondareva L. The relationship of mineral and geochemical composition to artificial radionuclide partitioning in Yenisei River sediments downstream from Krasnoyarsk. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012. V. 184, P. 3831–3847. DOI 10.1007/s10661-011-2227-z
- [17] Pavlotskaya F.I., Goryachenkova T.A., Kazinskaya I.E., Novikov A.P., Kuznetsov Yu. V., Legin V.K., Shishkunova L. V., Myasoedov B.F. Speciation and migration behavior of Pu and Am in floodplain soils and bottom sediments of the Yenisei River. *Radiochemistry*, 2003. V. 45, p.524–531. DOI: 10.1023/A:1026280430147
- [18] Gritchenko Z.G., Kuznetsov Yu.V., Legin V.K., Strukov V.N., Myasoedov B. F., Novikov A. P., Shishlov A. E., Savitskii Yu. V. Hot particles of the second kind in flood lands of the Yenisei River. *Radiochemistry*, 2001, Vol. 43, No. 6, pp. 639–642.
- [19] Bolsunovsky A., Dementyev D., Vakhrushev V. Co-60 as a time marker to date sediment layers and estimate sediment transport distances during the 2006 flood event on the Yenisei River. *J. Environ. Radioactivity*. 2022, V.251–252, No. 106975. DOI 10.1016/j.jenvrad.2022.106975
- [20] Bolsunovsky A. Ya., Dementyev D. V. Assessing the contribution of artificial radionuclides as microparticles to the total radioactivity of bottom sediment samples from the Yenisei River. *Doklady Earth Sciences*, 2025, Vol. 524, № 9, pp. 1–8.
- [21] Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974. 215 с. [Pavlotskaya F.I. Migration of Radioactive Products of Global Fallout in Soils]. М.: Atomizdat, 1974. 215 p. (In Russ.)]
- [22] Вахрушев В.И., Болсуновский А.Я., Деметьев Д.В. Использование радиоизотопных методов для хронологии поступления Cs-137 в донные отложения реки Енисей. *Вестник Удмуртского университета. Серия Биология. Науки о Земле*. 2023. Т. 33, вып. 2. с. 178–190. [Vakhrushev V.I., Bolsunovsky A. Ya., Dementyev D. V. Using radioisotope methods to date ¹³⁷Cs inflow to bottom sediments of the Yenisei river. *Bulletin of Udmurt University Series Biology Earth Sciences*, 2023, vol. 33, no. 2, pp. 178–190. (In Russ.)]
- [23] Mahara Y. & Kudo A. (1981). Interaction and mobility of cobalt-60 between water and sediments in marine environments possible effects by acid rain. *Water Research*, 1981. 15(4), 413–419. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90051-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90051-8)

EDN: DKIVPF

УДК 620.193

Chemical and Electrochemical Corrosion of Alloys of the Zn₂₂Al-Cr, Zn₂₂Al-Mn, and Zn₂₂Al-Ni Systems in Various Environments

Firuz A. Rahimzoda*,

Izatullo N. Ganiev, Ziyodullo R. Obidov

Chemistry Institute named after V.I. Nikitin

National Academy of Sciences of Tajikistan

Dushanbe, Republic of Tajikistan

Tajikistan University of Innovation and Digital Technologies

Kulyab, Republic of Tajikistan

Received 10.02.2026, received in revised form 05.05.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. The effect of Cr, Mn, and Ni alloying additions on the oxidation and corrosion behavior of the Zn₂₂Al zinc–aluminum alloy intended for protective coatings was investigated. The kinetic and energetic parameters of oxidation were studied in the temperature range of 523–623 K, and the true oxidation rates and activation energy were determined. It was established that manganese accelerates the oxidation process, whereas chromium and nickel exhibit an inhibiting effect. The influence of alloying on the electrochemical behavior and microstructure of the alloy was demonstrated. The obtained results can be used in the development of effective protective coatings.

Keywords: Zn₂₂Al alloy, alloying with Cr, Mn, Ni, X-ray spectral analysis, microstructure, oxidation, corrosion resistance, electrochemical characteristics, oxide layer, protective coatings.

Citation: Rahimzoda F. A., Ganiev I. N., Obidov Z. R. Chemical and Electrochemical Corrosion of Alloys of the Zn₂₂Al-Cr, Zn₂₂Al-Mn, and Zn₂₂Al-Ni Systems in Various Environments. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 281–292. EDN: DKIVPF



Химическая и электрохимическая коррозия сплавов систем Zn22Al-Cr, Zn22Al-Mn и Zn22Al-Ni в различных средах

Ф. А. Рахимзода, И. Н. Ганиев, З. Р. Обидов

Институт химии имени В. И. Никитина

Национальной академии наук Таджикистана

Республика Таджикистан, Душанбе

Университет инновации и цифровых технологий Таджикистана

Республика Таджикистан, Куляб

Аннотация. В работе исследовано влияние легирующих добавок Cr, Mn и Ni на окислительные и коррозионные свойства цинк-алюминиевого сплава Zn22Al, предназначенного для защитных покрытий. Изучены кинетические и энергетические параметры окисления в интервале температур 523–623 К, определены истинные скорости окисления и энергия активации. Установлено, что марганец ускоряет процесс окисления, тогда как хром и никель оказывают ингибирующее действие. Показано влияние легирования на электрохимическое поведение и микроструктуру сплава. Полученные результаты могут быть использованы при разработке эффективных защитных покрытий.

Ключевые слова: сплав Zn22Al, легирование Cr, Mn, Ni, рентгеноспектральный анализ, микроструктура, окисление, коррозионная стойкость, электрохимические характеристики, оксидный слой, защитные покрытия.

Цитирование: Рахимзода Ф. А., Ганиев И. Н., Обидов З. Р. Химическая и электрохимическая коррозия сплавов систем Zn22Al-Cr, Zn22Al-Mn и Zn22Al-Ni в различных средах. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 281–292. EDN: DKIVPF

В современном мире при разработке новых защитных покрытий и конструкционных материалов, предназначенных для работы в особенно жестких условиях, задача заключается в повышении их анодной стабильности и придании коррозионной стойкости – практическое решение, которое связано с уровнем знаний в области физической химии.

Всякое физико-химическое воздействие, влияющее на форму, размеры, структуру, состав или состояние поверхности металлического материала, приводящее к нежелательному изменению свойств объекта, определяется как анодный эффект. Любой анодный процесс протекает на границе двух фаз (материал–среда), то есть является гетерогенным [1–3].

Фундаментальные исследования процессов коррозии способствуют дальнейшему прогрессу в данной области. Такие исследования, начавшиеся в середине прошлого века, привели не только к пониманию природы процесса коррозии, но к установлению важных особенностей их механизма и целого ряда принципиальных закономерностей. Это послужило основой для создания новых методов и средств защиты изделий от коррозии [4–6].

Один из эффективных и реальных путей повышения анодной устойчивости цинково-алюминиевого сплава – покрытия с целью защиты углеродистых стальных изделий от корро-

зии – является увеличение склонности покрытия к пассивации и повышение стабильности пассивного состояния. В литературе встречаются различные модификации цинк-алюминиевых сплавов, легированных третьим компонентом [7–20].

Работа посвящена изучению химической и электрохимической коррозии сплавов систем Zn22Al-Cr, Zn22Al-Mn и Zn22Al-Ni в различных средах и разработке оптимального состава новых сплавов, которые предназначены в качестве анодных покрытий для защиты углеродистых стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

Материалы и методы

Исследование анодного поведения и окисления сплавов систем Zn22Al-Cr (Mn, Ni) проведены с применением сканирующего электронного микроскопа SEM серии AIS 2100; импульсного потенциостата ПИ-50.1.1; металлографического микроскопа ERGOLUX AMC; термогравиметрических весов и прибора ДРОН-3.0. Математическая и статистическая обработка экспериментальных результатов выполнялась с использованием компьютерной программы Microsoft Excel. Объектами исследования служили цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с хромом (марки ХЧ), марганцем (марки МЧ) и никелем (марки Н-2) (по 2 % Cr, Mn и 6 % Ni). Шихтовка сплава проводилась с учётом угара металлов. Шихты из образцов сплавов систем Zn22Al-Cr, Zn22Al-Mn и Zn22Al-Ni синтезировали в корундовых тиглях из Al_2O_3 в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 700–850 °С. На основании вышеизложенного, с целью экспериментального изучения химической коррозии сплава Zn22Al, легированного хромом, марганцем и никелем, в твёрдом состоянии и изотермических условиях ($T = 523, 573, 623$ К) применяли метод термогравиметрии [21–23]. Образцы сплавов также подвергались исследованию электрохимической коррозии. Методика проведения исследования подробно описана в работах [24–26].

Результаты и обсуждение

Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn22Al, легированного 0,5 мас.% Cr, Mn и Ni, представлены на рис. 1. Анализ экспериментальных данных показывает, что для всех исследованных образцов процесс окисления сопровождается увеличением массы во времени, что свидетельствует о формировании оксидного слоя на поверхности сплавов.

Для исходного сплава Zn22Al (рис. 1a) характерна высокая скорость окисления на начальной стадии, связанная с интенсивным образованием оксидов цинка и алюминия, которая снижается по мере формирования защитной оксидной пленки. Легирование хромом (рис. 1b) приводит к заметному замедлению процесса окисления за счет образования плотного и термодинамически устойчивого слоя. Введение марганца (рис. 1c) увеличивает скорость окисления вследствие формирования менее защитных оксидов, тогда как добавка никеля (рис. 1d) оказывает умеренное ингибирующее действие, обусловленное повышением стабильности и сплошности смешанного оксидного слоя.

Представлены столбчатые диаграммы распределения продуктов окисления сплава Zn22Al и его легированных с 0,5 мас.% Cr, Mn и Ni на рис. 2. Для исходного сплава основными компонентами оксидного слоя являются ZnO и Al_2O_3 , при этом слой формируется неравномерно и обладает ограниченными защитными свойствами. Легирование хромом способствует уве-

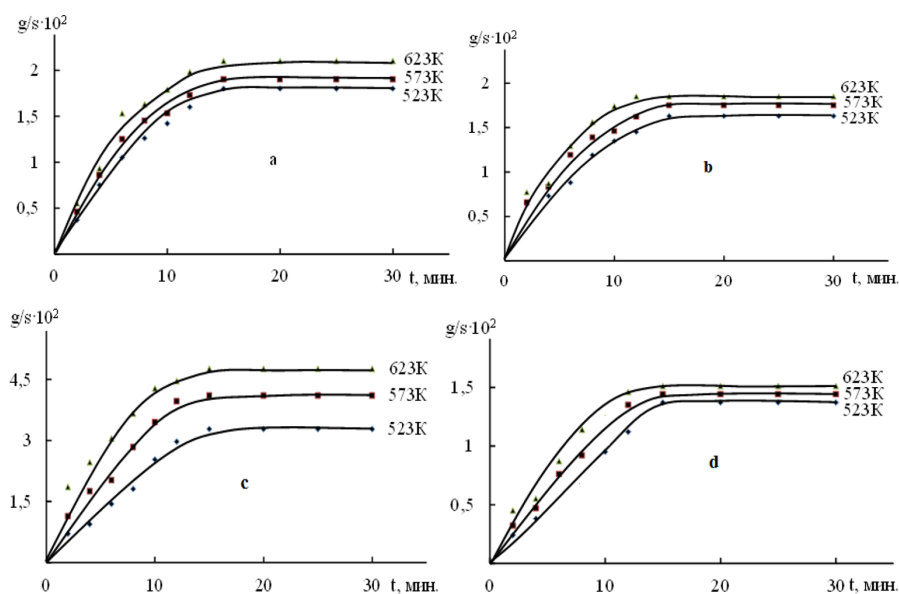


Рис. 1. Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn22Al: (a) исходный сплав, легированный (b) 0,5 мас.% хрома, (c) 0,5 мас.% марганца и (d) 0,5 мас.% никеля

Fig. 1. Kinetic curves of the oxidation process of the Zn22Al alloy: (a) base alloy; alloyed with (b) 0.5 wt.% chromium, (c) 0.5 wt.% manganese, and (d) 0.5 wt.% nickel

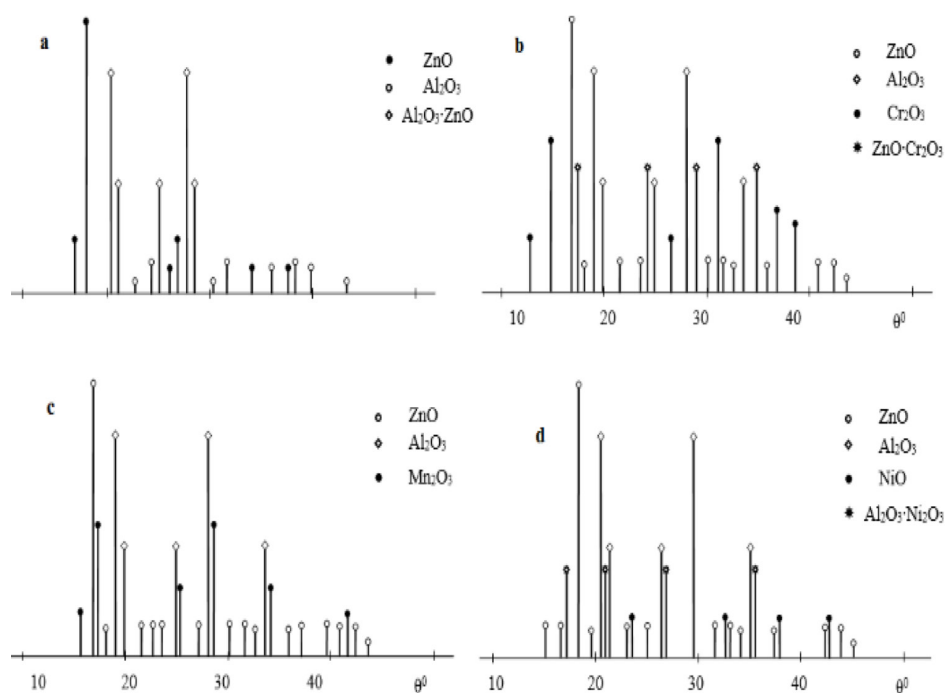


Рис. 2. Штрихрентгенограммы продуктов окисления сплава Zn22Al (a), содержащий (b) 0,5 мас.% хром, (c) 0,5 мас.% марганец и (d) 0,5 мас.% никель

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the oxidation products of the Zn22Al alloy(a): containing (b) 0.5 wt.% chromium, (c) 0.5 wt.% manganese and (d) 0.5 wt.% nickel

личению доли Cr_2O_3 и Al_2O_3 в оксидном слое, что обеспечивает его повышенную плотность и термодинамическую стабильность. Добавка марганца приводит к преобладанию менее плотных оксидов MnO_x и ZnO , что снижает защитные характеристики покрытия. В случае никеля формируется более равномерный и сплошной оксидный слой, включающий NiO , ZnO и Al_2O_3 , что улучшает его барьерные свойства.

Анализ данных табл. 1 показывает, что кинетика и термостабильность оксидного слоя сплава Zn22Al существенно зависят от типа и концентрации легирующего элемента. Для исходного сплава наблюдается постепенное увеличение истинной скорости окисления с ростом температуры, что соответствует классическому термодинамическому поведению твердых сплавов и отражает повышение диффузии кислорода через формирующийся оксидный слой; эффективная энергия активации составляет 151,2 кДж/моль, что указывает на умеренную термостабильность покрытия. Легирование хромом приводит к снижению скорости окисления, особенно при малой концентрации Cr (0,01 мас.%), а энергия активации возрастает до 162,4 кДж/моль, что свидетельствует о формировании плотного и термодинамически устойчивого замедляю-

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn22Al , легированного хромом, марганцем и никелем, в твердом состоянии

Table 1. Kinetic and energetic parameters of the oxidation process of the Zn22Al alloy alloyed with chromium, manganese, and nickel in the solid state

Добавки в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	523	3.00	151.2
	573	3.44	
	623	3.79	
0.01 Cr	523	2.55	162.4
	573	2.99	
	623	3.42	
0.5 Cr	523	2.61	160.6
	573	3.05	
	623	3.48	
0.01 Mn	523	4.36	147.5
	573	4.68	
	623	5.15	
0.5 Mn	523	4.88	137.1
	573	5.21	
	623	5.67	
0.01 Ni	523	2.30	180.0
	573	2.42	
	623	3.05	
0.5 Ni	523	2.41	168.4
	573	2.83	
	623	3.29	

щего диффузию кислорода. Введение марганца, напротив, ускоряет процесс окисления и снижает энергию активации до 147,5–137,1 кДж/моль при увеличении концентрации, что связано с образованием менее плотных и слабозащитных оксидов, способствующих более интенсивной диффузии кислорода. Добавка никеля проявляет выраженное ингибирующее действие: она снижает скорость окисления и повышает энергию активации до 168–180 кДж/моль, особенно при малой концентрации Ni (0,01 мас.%), что объясняется формированием стабильного оксидного слоя и повышением его защитных свойств.

Математическая аппроксимация кривых окисления сплава Zn22Al, легированного Cr, Mn и Ni, с помощью полиномиальных функций четвертой степени показала высокую точность ($R^2 > 0,986$), для исходного сплава наблюдается быстрый рост массы на начальной стадии, который замедляется по мере формирования защитного оксидного слоя. Как видно, нелинейность кривых зависимости $(g/s)^2$ -t подчеркивает гиперболический механизм окисления исследуемых сплавов, что и подтверждается из аналитических зависимостей $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 4$ (табл. 2).

Результаты количественной оценки компонентов, составляющих сплав, представлены на рис. 3 для сплава Zn22Al, легированного по 0.5 мас.% хромом, марганцем и никелем. Рентгеноспектральные линии свидетельствуют о соответствии заданных (целевая программа) и полученных (достигаемая программа) составов синтезированных легированных сплавов. Точность проверки по результатам анализа составляла $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины.

Анодное поведение сплавов систем Zn22Al-Cr (Mn, Ni) в кислых (0.1 н HCl), нейтральных (3 % NaCl) и щелочных (0.1 н NaOH) средах высокой концентрации изучали потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью линейной развёртки потенциала 2 мВ/с на приборе потенциостат-ПИ.50.1.1 (табл. 3).

Коррозионно-электрохимические исследования сплава Zn22Al и его легированных модификаций показали, что исходный сплав обладает наибольшей скоростью коррозии во всех из-

Таблица 2. Результаты математической обработки кривых процесса окисления сплава Zn22Al, легированного хромом, марганцем и никелем

Table 2. Results of mathematical processing of the oxidation process curves of the Zn22Al alloy alloyed with chromium, manganese, and nickel

Добавки в сплав, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации, R^2
-	523	$y = 0.002x^4 + 0.005x^3 - 0.066x^2 + 0.334x$	0.987
	573	$y = 0.002x^4 + 0.003x^3 - 0.053x^2 + 0.369x$	0.990
	623	$y = 0.001x^4 + 0.002x^3 - 0.069x^2 + 0.615x$	0.993
0.5 Cr	523	$y = 0.002x^4 + 0.004x^3 - 0.036x^2 + 0.215x$	0.988
	573	$y = 0.001x^4 + 0.002x^3 - 0.043x^2 + 0.246x$	0.990
	623	$y = 0.001x^4 + 0.001x^3 - 0.059x^2 + 0.272x$	0.995
0.5 Mn	523	$y = 0.002x^4 + 0.004x^3 - 0.048x^2 + 0.291x$	0.986
	573	$y = 0.002x^4 + 0.003x^3 - 0.066x^2 + 0.303x$	0.989
	623	$y = 0.001x^4 + 0.002x^3 - 0.073x^2 + 0.311x$	0.994
0.5 Ni	523	$y = 0.002x^4 + 0.004x^3 - 0.039x^2 + 0.221x$	0.986
	573	$y = 0.001x^4 + 0.003x^3 - 0.057x^2 + 0.259x$	0.989
	623	$y = 0.001x^4 + 0.001x^3 - 0.061x^2 + 0.276x$	0.994

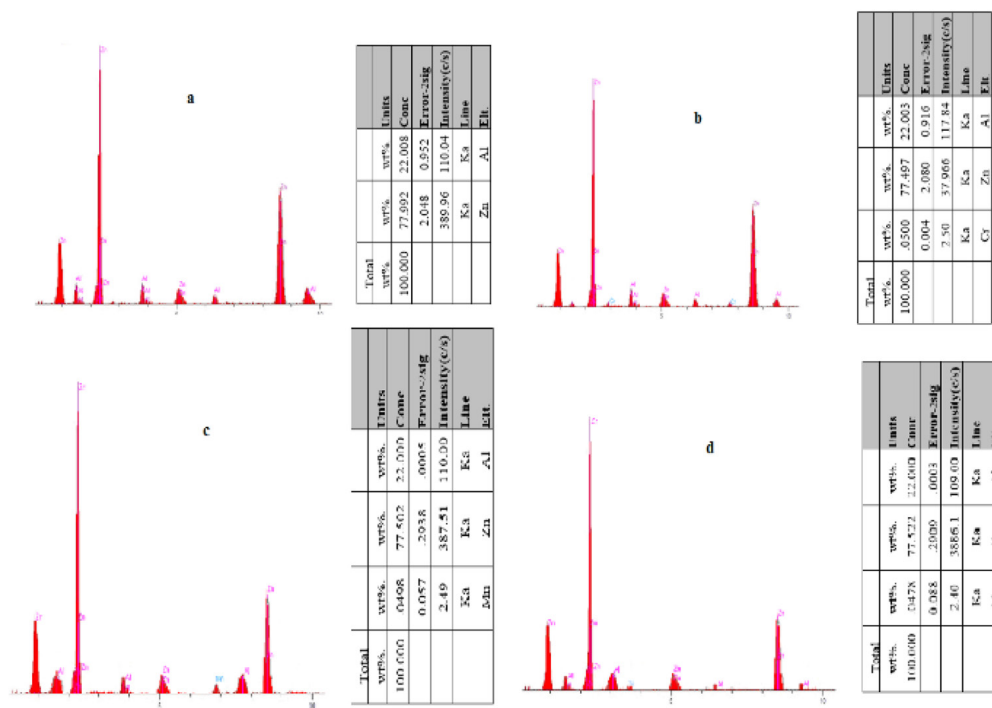


Рис. 3. Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn22Al, легированного по 0,5 мас.% хромом, марганцем и никелем

Fig. 3. Intensities of X-ray spectral lines of the components of the Zn22Al alloy containing 0.5 wt.% chromium, manganese and nickel

ученных средах (NaCl, HCl, NaOH), что обусловлено отсутствием ингибирующего эффекта. Легирование хромом и никелем снижает скорость коррозии благодаря формированию плотного и устойчивого оксидного слоя, который улучшает барьерные свойства покрытия. Добавка марганца ускоряет процесс коррозии, поскольку оксиды менее плотные и слабее защищают поверхность сплава. Наиболее выраженный ингибирующий эффект Cr и Ni наблюдается в нейтральной среде NaCl, что имеет практическое значение для применения сплава в условиях атмосферной эксплуатации.

Зависимость скорости коррозии сплава Zn22Al и его легированных модификаций (0,1 мас.% Cr, Mn, Ni) от pH среды показана на рис. 4. Исходный сплав демонстрирует наибольшую коррозию, особенно в кислой среде. Добавки Cr и Ni снижают скорость коррозии за счёт формирования плотного и стабильного оксидного слоя, тогда как Mn ускоряет процесс из-за образования менее защитных оксидов. Наибольший ингибирующий эффект Cr и Ni наблюдается в нейтральной среде.

Металлографическим методом [27] микроструктуры сплава Zn22Al, легированного хромом, марганцем и никелем, сняты на микроскопе ERGOLUX AMC при $\times 500$. Выборочно примечено на рис. 5 представлены микроструктуры сплава Zn22Al, содержащего по 0.1 мас.% хрома, марганца и никеля, по результатам коррозионных исследований данный сплав указанного состава имеет наименьшую скорость коррозии. Модификация структуры базового сплава Zn22Al происходит после его легирования переходными металлами вследствие измельчения структуры базового сплава в виде шарообразной и игольчатой формы.

Таблица 3. Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) сплава Zn22Al, легированного хромом, марганцем и никелем, в различных средах

Table 3. Corrosion–electrochemical characteristics (C.E.C.) of the Zn22Al alloy alloyed with chromium, manganese, and nickel in various environments

Среда, мас.%	Легирующий компонент сплава, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		– E _{св.кор.}	– E _{кор.}	– E _{п.о.}	– E _{р.п.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	K · 10 ³
						A/м ²	г/м ² · ч
NaCl 3.0	Zn22Al	0.993	1.288	0.735	0.840	0.048	0.492
	0.01 Cr	0.958	1.261	0.715	0.812	0.026	0.266
	0.1 Cr	0.938	1.238	0.692	0.795	0.024	0.246
	0.5 Cr	0.927	1.227	0.683	0.790	0.034	0.348
	0.01 Mn	0.977	1.270	0.724	0.822	0.032	0.328
	0.1 Mn	0.954	1.242	0.701	0.803	0.029	0.297
	0.5 Mn	0.940	1.230	0.690	0.796	0.037	0.379
	0.01 Ni	0.940	1.245	0.700	0.800	0.024	0.246
	0.1 Ni	0.919	1.220	0.680	0.782	0.021	0.215
	0.5 Ni	0.910	1.208	0.670	0.774	0.032	0.328
HCl 0.1 н	Zn22Al	1.083	1.088	1.038	1.043	0.083	0.851
	0.01 Cr	0.973	0.975	0.874	0.886	0.033	0.338
	0.1 Cr	0.934	0.935	0.829	0.836	0.031	0.318
	0.5 Cr	0.987	0.990	0.879	0.894	0.035	0.359
	0.01 Mn	1.031	1.038	0.935	0.946	0.036	0.369
	0.1 Mn	0.954	0.960	0.920	0.926	0.034	0.348
	0.5 Mn	1.043	1.050	0.965	0.973	0.037	0.379
	0.01 Ni	1.033	1.039	0.964	0.979	0.031	0.318
	0.1 Ni	0.976	0.974	0.904	0.920	0.029	0.297
	0.5 Ni	1.055	1.054	0.984	1.005	0.034	0.348
NaOH 0.1 н	Zn22Al	1.128	1.133	1.073	1.078	0.091	0.933
	0.01 Cr	0.942	0.955	0.874	0.881	0.043	0.441
	0.1 Cr	0.874	0.883	0.764	0.781	0.040	0.410
	0.5 Cr	0.947	0.953	0.895	0.901	0.045	0.461
	0.01 Mn	1.041	1.045	0.855	0.866	0.044	0.451
	0.1 Mn	0.998	1.003	0.810	0.822	0.041	0.420
	0.5 Mn	1.055	1.060	0.903	0.910	0.047	0.482
	0.01 Ni	1.073	1.076	1.024	1.041	0.041	0.420
	0.1 Ni	1.018	1.021	0.917	0.925	0.038	0.389
	0.5 Ni	1.092	1.094	1.027	1.037	0.044	0.451

Таким образом, микроструктуры Zn22Al показывают влияние легирующих элементов: Cr выравнивает и уплотняет структуру, Mn делает её более рыхлой, а Ni повышает сплошность оксидного слоя, улучшает коррозионную стойкость.

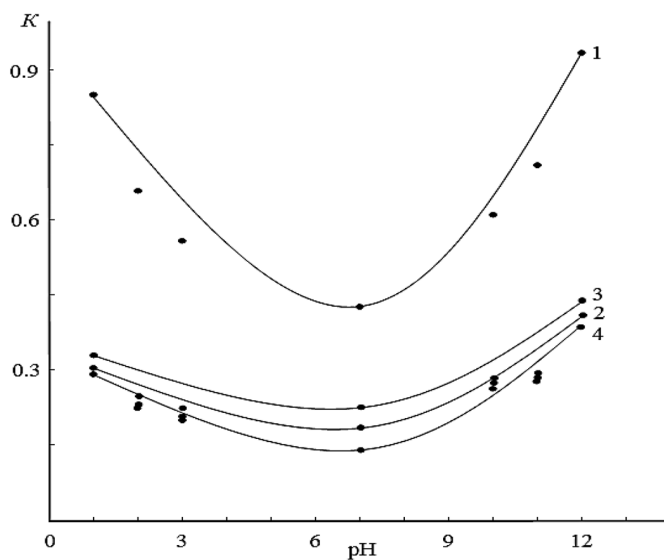


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии K_{103} (г/м²·ч) сплава Zn22Al (1), содержащего по 0.1 мас.% хрома (2), марганца (3) и никеля (4), от pH среды

Fig. 4. Dependence of the corrosion rate K_{103} (g/m²·h) of the Zn22Al alloy (1), containing 0.1 wt.% chromium (2), manganese (3), and nickel (4), on the pH of the medium

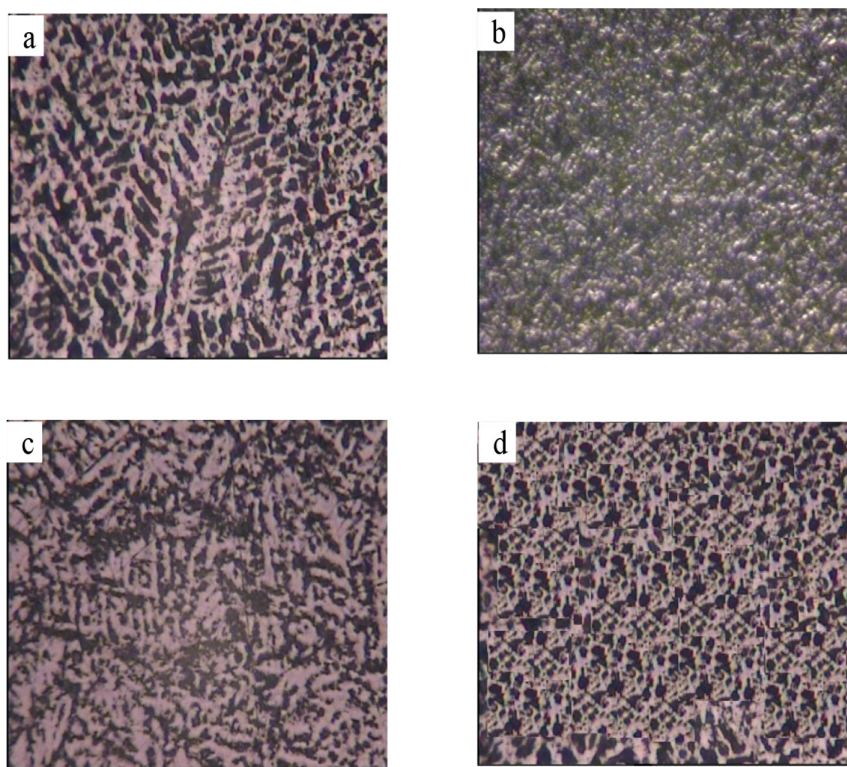


Рис. 5. Микроструктуры (×500) сплава Zn22Al (a), содержащего по 0.1 мас.% хрома (b), марганца (c) и никеля (d)

Fig. 5. Microstructures (×500) of the Zn22Al alloy: base alloy; (a), containing 0.1 wt.% chromium (b), manganese (c), and nickel (d)

Заключение

Легирование сплава Zn22Al Cr и Ni повышает коррозионную стойкость за счёт формирования плотного и стабильного оксидного слоя (Cr_2O_3 , NiO), который улучшает барьерные свойства покрытия и уплотняет микроструктуру сплава. Добавка марганца, наоборот, ускоряет окисление и коррозию из-за образования менее плотных и слабозащитных MnO_x . Наиболее выраженный ингибирующий эффект Cr и Ni наблюдается в нейтральной среде, что важно для применения сплава в атмосферных условиях. Математическая обработка и кинетические исследования подтверждают зависимость скорости окисления и коррозии от типа и концентрации легирующего элемента.

Список литературы / References

- [1] Maniram S.G., Singh G.M., Dehiya S., Sharma N.C. Effect of fly ash particles on the mechanical properties of Zn-22 % Al alloy via stir casting method. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 2013. Vol. 10. Issue 2. P. 39–42.
- [2] Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. М.: Metallurgy. 1986. 247 с. [Kechin V.A., Lyublinsky E. Ya. *Zinc Alloys*. M.: Metallurgy. 1986. 247 p. (In Russ.)]
- [3] Obidov Z.R., Ganiev I.N., Eshov B.B., Amonov I.T. Corrosion-Electrochemical and Physicochemical Properties of Al+2.18 % Fe Alloy alloyed with Indium. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010. V. 83. N 2. P. 263–266. DOI: 10/1134/S 107042721002014X
- [4] Vinokurov E.G., Margolin L.N., Farafonov V.V. Electrodeposition of composite coatings. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*. 2020. V. 63. N 8. P. 4–38. DOI:10.6060/ivkkt.20206308.6212
- [5] Рахимов Ф.А., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Умарова Т.М., Абулхаев В.Д. Влияние молибдена на коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn5Al в нейтральной среде. Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. 2017. № 3 (168). С. 70–75 [Rakhimov F.A., Ganiyev I.N., Obidov Z.R., Umarova T.M., Abulkhayev V.D. Influence of Molybdenum on the Corrosion-Electrochemical Properties of the Zn5Al Alloy in a Neutral Environment. *Izvestiya of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. Department of Physical, Mathematical, Chemical, Geological, and Technical Sciences*. 2017. No. 3 (168). Pp. 70–75].
- [6] Karimov K.A., Turakhodjaev N.J., Akhmedov A.H., Mirmuhamedov M.M., Sharipov J.H., Obidov Z.R. Mathematical modeling of chemical-technological processes during the development of Various New Alloys. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2023. V. 16. N. 4. P. 324–332. EDN: ZKSOZK.
- [7] Menshikov I.A., Lukyanova N.V., Shein A.B. Protection of steel from corrosion in acidic media at elevated temperatures by «Soling» series inhibitors. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 4. P. 103–110. DOI:10.6060/ivkkt20186100.5724
- [8] Rahimov F. Effect of nickel on the oxidation kinetics of Zn5Al and Zn22Al alloys. *Universum: технические науки*. 2023. № 9–5 (114). С. 70–73. DOI: 10.32743/UniTech.2023.114.9.15943
- [9] Сафарова Ф.Р., Обидов З.Р., Стручева Н.Е., Ганиев И.Н., Новоженев В.А. Высоко-температурное окисление сплава Zn5Al, легированного галлием, кислородом газовой фазы. Ползуновский вестник. 2019. № 3. С. 112–116. DOI: 10.25712/ASTU.2072–8921.2019.03.020

[Safarova F. R., Obidov Z. R., Strucheva N. E., Ganiev I. N., Novozhenov V. A. High-Temperature Oxidation of a Gallium-Doped Zn5Al Alloy by Gas-Phase Oxygen. *Polzunovsky Vestnik*. 2019. No. 3. Pp. 112–116].

[10] Хакимов И. Б., Рахимов Ф. А., Ганиев И. Н., Обидов З. Р. Кинетика окисления и анодное поведение сплава Zn22Al, легированного никелем. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 6. С. 35–40. DOI: 10.6060/ivkkt.20216406.6368 [Khakimov I. B., Rakhimov F. A., Ganiev I. N., Obidov Z. R. Oxidation Kinetics and Anodic Behavior of a Nickel-Doped Zn22Al Alloy. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya: Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2021. Vol. 64. No. 6. Pp. 35–40].

[11] Ганиев И. Н., Шарифзода Н. В., Бердиев А. Э., Алихонова С. Дж. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСВ4–1–2,5, легированного титаном. Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия I: Естественные и технические науки. 2025. № 2. С. 126–130. DOI: 10.46418/2079–8199_2025_2_22 [Ganiev I. N., Sharifzoda N. V., Berdiev A. E., Alikhonova S. J. Kinetics of Oxidation of Zinc Alloy Tsamsv4–1–2.5 Alloyed with Titanium. *Bulletin of the Saint Petersburg State University of Technology and Design. Series I: Natural and Technical Sciences*. 2025. No. 2. Pp. 126–130 (In Russ.)]

[12] Lin K. L., Yang C. F., Lee J. T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the batch-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 1. Zn and 5 % Al-Zn coatings. *Corrosion*, 1991, 47(4), 9–13.

[13] Amini R. N., Irani M., Ganiev, I., Obidov Z. R. Galfan I and Galfan II Doped with Calcium, Corrosion Resistant Alloys. *Oriental Journal of Chemistry*. 2014, 30(3), 969–973. DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/300307>.

[14] Obidov Z. R. Thermophysical Properties and Thermodynamic Functions of the Beryllium, Magnesium and Praseodymium Alloyed Zn55Al Alloy. *High Temperature*. 2017, 55, 1, 150–153. DOI: 10.1134/S 0018151X17010163

[15] Amini R. N., Obidov Z. R., Ganiev, I. N., Mohamad R. B. Potentiodynamical Research of Zn-Al-Mg Alloy System in the Neutral Ambience of NaCl Electrolyte and Influence of Mg on the Structure. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2012, 2, 110–114. DOI: 10.4236/jsemat.2012.22017.

[16] Obidov Z. R. Effect of pH on the Anodic Behavior of Beryllium and Magnesium Doped Alloy Zn55Al. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2015, 88(9), 1451–1457. DOI: 10.1134/S 1070427215090116.

[17] Amini R. N., Obidov Z. R., Ganiev I. N., Mohamad R. Anodic Behavior of Zn-Al-Be Alloys in the NaCl Solution and the Influence of Be on Structure. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2012, 2, 127–131. DOI: 10.4236/jsemat.2012.22020.

[19] Obidov Z. R., Ganiev I. N., Aliev D. N., Ganieva N. I. Anodic Behavior of Zn5Al and Zn55Al Alloys Alloyed with Calcium in NaCl Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010, 83(6), 1015–1018. DOI: 10.1134/S 1070427210060169.

[20] Lin K. L., Yang C. F., Lee J. T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the batch-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 2. 55 % Al-Zn coatings. *Corrosion*. 1991, 47(4), 17–30.

- [21] Obidov Z.R. Anodic Behavior and Oxidation of Strontium — Doped Zn5Al and Zn55Al Alloys. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012, 48(3), 352–355. DOI: 10.1134/S 2070205112030136.
- [22] Firuzi H., Jobirov U.R., Obidov Z.R. Effect of neodymium and erbium on the kinetics oxidation of Zn0.5Al zinc alloy, in solid state. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2022, 15(5), 561–568. DOI: 10.17516/1999–494X0417.
- [23] Rahimov F.A., Obidov Z.R. The influence manganese on the kinetics of oxidation of the Zn5Al and Zn22Al alloys. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. 2025. T. 18. № 5. С. 606–612.
- [24] Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе: Андалеб-Р, 2015. 334 с. [Obidov Z.R., Ganiyev I.N. *Physical Chemistry of Zinc-Aluminum Alloys with Rare Earth Metals*. Dushanbe: Andaleb-R, 2015. 334 p.]
- [25] Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы. LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. 288 с. [Obidov Z.R., Ganiyev I.N. *Anodic protective zinc-aluminum coatings with group II elements*. LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. 288 p.]
- [26] Рахимов Ф.А., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. Свойства сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом. Душанбе: ДМТ, 2020. 134 с. [Rakhimov F.A., Ganiyev I.N., Obidov Z.R. *Properties of Zn5Al alloy with chromium, manganese and molybdenum*. Dushanbe: DMT, 2020. 134 p.]
- [27] Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с. [Brandon D., Kaplan W. *Microstructure of Materials. Research and Control Methods*. Moscow: Tekhnosfera, 2004. 384 p.]

Organic Chemistry

Органическая химия

EDN: HYPDVK

УДК 547.37: 544.777

Enantioselective Synthesis of Monoallyl Ethers of α -Glycols And Determination of Their Absolute Configuration

Gulahmad M. Talybov^a, Ali Z. Zalov^{b*},
Ramiz K. Hasanli^a, Sadaqat V. İbrahimova^c

^a*Azerbaijan Technical University
Baku, Azerbaijan*

^b*Azerbaijan State Pedagogical University
Baku, Azerbaijan*

^c*Azerbaijan State Oil and Industry University
Baku, Azerbaijan*

Received 27.07.2025, received in revised form 27. 01.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. The interaction of chloromethylallyl ether with carbonyl compounds with metallic zinc in the presence of a chiral ligand, N-ethyl-N-{[(2S)-pyrrolidin-2-yl]methyl}ethanamine, leads to enantioselective synthesis. As a result, unsaturated β -hydroxyethers are formed in moderate yield and high selectivity. Then, the absolute configuration of the synthesized compounds was determined by the Mosher reagent. The obtained compounds are stable and do not undergo hydrolysis. The reaction duration and the volume of substituents in the alkoxy group do not significantly affect the yield of the target reaction products. The composition of the synthesized compounds contains signals of protons of allyl groups. The reactions and purity of the obtained compounds were monitored by TLC. The structure of the obtained compounds was confirmed by ^1H , ^{13}C NMR spectroscopy, and mass spectrometry data. Diastereomeric purities (dp) were determined using chiral phase HPLC analysis. This reaction can also be used to form a C–C bond. Some methylene protons of the synthesized compounds are diastereotopic and appear in the spectra as an AB system. However, we have shown that modulation of the conformational equilibrium in favor of one of the conformers allows a safe assignment of the absolute stereochemistry using only one α -methoxytrifluoromethylphenylacetic acid derivative rather than two.

Keywords: chloromethylallyl ether, allyloxyether, enantioselective synthesis, N-ethyl-N-{[(2S)-pyrrolidin-2-yl]methyl}ethanamine.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: Zalov1966@mail.ru



Энантиоселективный синтез моноаллиловых эфиров α -гликолей и определение их абсолютной конфигурации

Г. М. Талыбов^а, А. З. Залов^б,
Р. К. Гасанли^а, С. В. Ибрагимова^в

^аАзербайджанский технический университет
Азербайджан, Баку

^бАзербайджанский государственный педагогический университет
Азербайджан, Баку

^вАзербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
Азербайджан, Баку

Аннотация. Взаимодействие хлорметилаллилового эфира с карбонильными соединениями металлического цинка в присутствии хирального лиганда, N-этил-N-{[(2S)-пирролидин-2-ил]метил} этанамина приводит к энантиоселективному синтезу. В результате образуются ненасыщенные β -гидроксиэфиры с умеренным выходом и высокой селективностью. Затем с помощью реактива Мошера была определена абсолютная конфигурация синтезированных соединений. Полученные соединения стабильны и не подвергаются гидролизу. Продолжительность реакции и объем заместителей в алкоксигруппе существенно не влияют на выход целевых продуктов реакции. Состав синтезированных соединений содержит сигналы протонов аллильных групп. Реакции и чистота полученных соединений контролировались методом ТСХ. Структура полученных соединений была подтверждена с помощью ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Диастереомерную чистоту (dp) определяли с помощью хирально-фазового ВЭЖХ-анализа. Эта реакция также может быть использована для образования связи C–C. Некоторые метиленовые протоны синтезированных соединений являются диастереотопными и проявляются в спектрах в виде системы АВ. Однако мы показали, что модуляция конформационного равновесия в пользу одного из конформеров позволяет безопасно определить абсолютную стереохимию, используя только одно производное α -метокситрифторметилфенилуксусной кислоты, а не два.

Ключевые слова: хлорметилаллиловый эфир, аллилоксиэфир, энантиоселективный синтез, N-этил-N-{[(2S)-пирролидин-2-ил]метил}этанамин.

Цитирование: Талыбов Г. М., Залов А. З., Гасанли Р. К., Ибрагимова С. В. Энантиоселективный синтез моноаллиловых эфиров α -гликолей и определение их абсолютной конфигурации. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 294–303. EDN: HYPDVК

Introduction

Allyl derivatives containing various functional groups and heteroatoms in their structures are relevant and promising both in theoretical [1, 2] and applied terms [3, 4]. They can be used in various fields of stabilizers of polymeric materials. [5, 6].

The determination of the absolute configuration of chiral molecules is an essential tool for modern organic chemistry [7–9]. This is particularly true in the areas of asymmetric synthesis and in structural studies of complex natural products. There have been, however, no practical methods generally applicable to noncrystalline compounds and/or for samples available only in very small quantities [10–12]. In an important approach to this problem using NMR spectroscopy,¹ the modified Mosher's method uses as a chiral derivatizing agent (CDA) [13].

Many biologically active compounds, including modern drugs, exhibit optical isomerism. Most natural compounds exist as a single enantiomer. The synthesis of such compounds is especially relevant [14, 15].

Enols, which have a high synthetic potential due to the reactive centers present in their composition ($\text{HC}=\text{CH}_2$, $\text{C}-\text{OH}$), are widely used in the formation of C–C bonds, in particular, in the synthesis of heterocyclic compounds [16, 17].

We previously reported that condensation of carbonyl compounds with α -haloethers in the presence of zinc leads to the synthesis of monopropargyl ethers of α -glycols [18]. Of great interest are the studies of new methods for the synthesis of allylic ethers; structural analogues of such compounds are widely used in organic synthesis [19], they represent the study of their properties and the discovery of new areas of practical application, including for the synthesis of macromolecules [20], etc. Thus, the introduction of additional reactive centers, such as a hydroxyl group into the molecules of allyl ethers expands the synthetic boundaries of this class of compounds and increases their practically important properties.

Materials and Methods

The IR spectra were recorded from samples prepared as thin films on a Specord 75 IR spectrometer. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded in CDCl_3 on a Bruker SF-300 spectrometer (Germany) at 300.13 and 75 MHz, respectively, using hexamethyldisiloxane as internal standard. Elemental analysis was performed on a Euro EA 3000 analyzer (UK).

HPLC–MS analysis of compound **1–3** was carried out on a Shimadzu LC-10AD liquid chromatograph with Shimadzu SPD-10A UVVis (254 nm) and Sedex 75 ELSD detectors, combined with a PE SCIEX API 150EX mass spectrometer. The purity of the obtained compounds was monitored by TLC on Silufol UV-254 plates, eluent acetone-hexane, 1:1. To sum up, we propose a new simpler method to assign the absolute configuration of a chiral secondary alcohol by NMR. It requires only half the amount of the usual sample, only one auxiliary reagent and only one derivatization reaction. The application of this method to an extensive range of alcohols of varied structure and known absolute stereochemistry is also included in order to demonstrate the general applicability of the method and to define its scope and limitations. A simplified model for the correlation of the spectral data with the absolute configuration of the alcohol is included at the end of the paper.

General Procedure Synthesis of Monoallyl Ethers of α -glycols**Synthesis of ($\pm$) 1-Phenyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethan-1-ol (1)**

In an inert atmosphere of nitrogen, add 1.0 g (0.015 g-atom) of finely ground zinc, a catalytic amount of HgCl_2 , 0.6 g (6 mmol) of chloromethylallyl ether, 0.5 g (5 mmol) of benzaldehyde, 10 ml of anhydrous benzene, 5 ml of anhydrous ethyl acetate, 1 ml hexamethylphosphortriamide (HMPTA). The reaction mixture is boiled for 4 hours, cooled, drained and separated from excess zinc, hydrolyzed with a 5 % hydrochloric acid solution, the organic layer is separated from the aqueous layer and the reaction products are extracted twice with ethyl acetate. After drying the extract with anhydrous sodium sulfate, the solvent is distilled off and the product is distilled in vacuum. At the same time, 1.21 g (68.1 %) of substance 1 was isolated at bp. 94–96°C (1 mm Hg).

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 3603, 3080, 3010, 1640, 1420, 1330, 1270, 1100, 985, 840, 770, 700.

^1H NMR spectrum, δ , ppm: 7.15–7.55 (m, 5H), 5.84 (ddd, $J=17.21$, 9.15, 5.34 Hz, 1H), 5.32 (ddd, $J=17.21$, 1.57, 1.61 Hz, 1H), 5.12 (ddd, $J=9.15$, 1.57, 1.23 Hz, 1H), 4.84 (d.d, $J=14.2$ Hz, 1H), 4.62 (dd, $J=12.15$, 5.34 Hz, 1H), 4.16 (ddd, $J=12.15$, 1.61, 1.23 Hz, 1H), 3.96 (dd, $J=14.2$, 7.2 Hz, 1H), 3.76 (dd, $J=14.2$, 7.2 Hz, 1H), 3.45 (br.s., 1H). (Fig. S1).

^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 134.63 ($-\text{HC}=\text{C}$), 131.93 (CH_{arom}), 126.94 (2CH_{arom}), 126.87 (2CH_{arom}), 124.01 (CH_{arom}), 117.64 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 94.22 (COH), 72.30 ($=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$).

Found, %: C 74.15, N 7.93. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Calculated, %: C 74.13, H 7.92.

Synthesis of ($\pm$) 1-Phenyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]propan-2-ol (2)

Prepared similarly, starting from chloromethylallyl ether and acetophenone. Yield 1.19 g 62.5 %, bp. 101–102°C (2 mm Hg).

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 3598, 3085, 3065, 3030, 1600, 1490, 1100, 985, 770, 700.

^1H NMR spectrum, δ , ppm: 7.25–7.75 (m, 5H), 5.84 (ddd, $J=17.21$, 9.15, 5.34 Hz, 1H), 5.31 (ddd, $J=17.21$, 1.57, 1.61 Hz, 1H), 5.16 (ddd, $J=9.15$, 1.57, 1.23 Hz, 1H), 4.62 (dd, $J=12.15$, 5.34 Hz, 1H), 4.17 (ddd, $J=12.15$, 1.61, 1.23 Hz, 1H), 3.94 (d, $J=14.2$ Hz, 1H), 3.75 (d, $J=14.2$ Hz, 1H), 1.02 (s, 3H), 3.46 (br.s, 1H) (Fig. S3).

^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 134.63 ($-\text{HC}=\text{C}$), 129.93 (CH_{arom}), 126.94 (2CH_{arom}), 126.81 (2CH_{arom}), 126.02 (CH_{arom}), 117.67 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 93.28 (COH), 72.32 ($=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 16.2 (Me). (Fig. S4). Found, %: C 74.95; H 8.41. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Calculated, %: C 74.97; H 8.39.

Synthesis of ($\pm$) 1-Cyclopentyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethan-1-ol (3)

Prepared similarly from chloromethylallyl ether and cyclopentanone. Yield 1.20 g 65.1 %, bp. 68–89°C (1 mm Hg).

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 3596, 3085, 3064, 3030, 1600, 1491, 1100, 985, 770, 701.

^1H NMR spectrum, δ , ppm: 5.85 (ddd, $J=17.21$, 9.15, 5.34 Hz, 1H), 5.31 (ddd, $J=17.21$, 1.57, 1.61 Hz, 1H), 5.17 (ddd, $J=9.15$, 1.57, 1.23 Hz, 1H), 4.61 (dd, $J=12.15$, 5.34 Hz, 1H), 4.46 (dd, $J=6.6$, 10.1 Hz, 1H), 4.16 (ddd, $J=12.15$, 1.61, 1.23 Hz, 1H), 3.92 (d, $J=14.2$ Hz, 1H), 3.72 (d, $J=14.2$ Hz, 1H), 3.47 (br.s, 1H), 1.15–1.31 (m, CH_2)₅, CH, 11H) (Fig. S5).

^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: 24.12 (2CH_2), 32.54 (2CH_2), 35.11 (CH_2), 72.31 ($=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 117.62 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 134.61 ($-\text{HC}=\text{}$), 96.22 (COH), 124.09 (2CH_{arom}), 124.8 (2CH_{arom}), 125.92 (CH_{arom}), 128.93 (CH_{arom}) (Fig. S6).

Found, %: C 71.72; H 10.93. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Calculated, %: C 71.70; H 10.94.

General Procedure Determination of Absolute Configuration of Monoallyl Ethers of α -glycols

General procedure for the synthesis of MTPA ethers (**1a-3b**).

To a mixture of 17 mmol of unsaturated alcohols 1–3 in dry pyridine (2.5 ml, 31 mmol) and dry CH_2Cl_2 (20 ml), MTPA-Cl (3.2 g, 16 mmol) was added dropwise at 0°C in a nitrogen atmosphere and the mixture was stirred at room temperature for 5 hours. After evaporation of the solvents, excess pyridine was azeotropically removed along with dry toluene (20 ml $\times$ 2), obtaining the crude product. The two diastereomeric ethers were separated by silica gel column chromatography (CH_2Cl_2) to give (S)-MTRA ether from (**2**) 2.8 g (44 %) and (R)-MTRA ether from (**3**) 2.0 g (53 %).

Synthesis of (1S)-2-Phenyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethyl-(5R)-3,3,3-trifluoro-2-methoxy-2-phenylpropanate (**1a**).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +29.4$ (c 1.4, CHCl_3 , 98 % ee).

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 3080, 3010, 1746, 1640, 1420, 1330, 1270, 1224, 1100, 985, 840, 770, 700.

^1H NMR spectrum, δ , ppm: 7.61 (m, 2H), 7.41 (m, 3H), 7.13–7.54 (m, 5H), 5.84 (ddd, $J=17.21$, 9.15, 5.34 Hz, 1H), 5.34 (ddd, $J=17.21$, 1.57, 1.61 Hz, 1H), 5.13 (ddd, $J=9.15$, 1.57, 1.23 Hz, 1H), 4.84 (d, $J=14.2$ Hz, 1H), 4.64 (dd, $J=12.15$, 5.34 Hz, 1H), 4.18 (dd, $J=12.15$, 1.61, 1.23 Hz, 1H), 3.96 (dd, $J=14.2$, 7.2 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.74 (dd, $J=14.2$, 7.2 Hz, 1H) (Fig. S7).

Enantiomeric excess was determined by chiral HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-hexane/*i*-propanol=97/3, flow rate=1.1 mL/min, $\lambda=220$ nm), $t^1=8.1$ min (major), $t^2=9.3$ min (minor)

Synthesis of (1S)-2-Phenyl-1-methyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethyl-(5R)-3,3,3-trifluoro-2-methoxy-2-phenylpropanate (**2a**)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19.7$ (c 1.7, CHCl_3 , 90 % ee).

IR spectrum, ν , cm^{-1} : 3083, 3065, 3030, 1718, 1600, 1495, 1420, 1330, 1221, 1100, 983, 770, 702.

^1H NMR spectrum, δ , ppm: 7.61 (m, 2H), 7.41 (m, 3H), 7.35–7.15 (m, 5H), 5.87 (ddd, $J=17.21$, 9.15, 5.34 Hz, 1H), 5.33 (ddd, $J=17.21$, 1.57, 1.61 Hz, 1H), 5.18 (ddd, $J=9.15$, 1.57, 1.23 Hz, 1H), 4.84 (d, 9.7 Hz, 1H), 4.65 (dd, $J=12.15$, 5.34 Hz, 1H), 4.18 (dd, $J=12.15$, 1.61, 1.23 Hz, 1H), 4.16 (dk, 1H, CHO, $J=7.2$, 9.7 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 1.07 (d, CH_3 , $J=7.2$ Hz, 3H) (Fig. S8).

Synthesis of (1S)-2-Phenyl-1-methyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethyl-(5R)-3,3,3-trifluoro-2-methoxy-2-cyclohexylpropanate (**3a**)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20.0} = -17.72$ (c=0.75, CHCl_3 , 99 % ee)

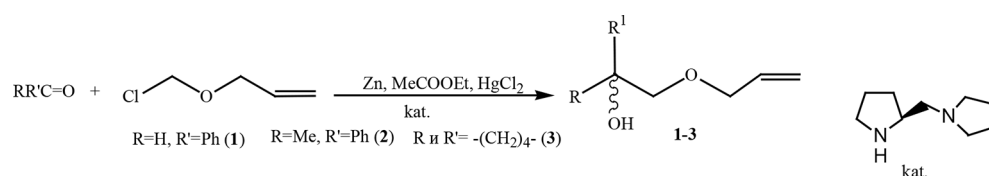
IR spectrum, ν , cm^{-1} : 3085, 3065, 3030, 3010, 1718, 1600, 1490, 1420, 1330, 1340, 1270, 1100, 985, 840, 770.

^1H NMR spectrum, δ , ppm: 7.61 (m, 2H), 7.41 (m, 3H), 5.87 (ddd, $J=17.21$, 9.15, 5.34 Hz, 1H), 5.34 (ddd, $J=17.21$, 1.57, 1.61 Hz, 1H), 5.19 (ddd, $J=9.15$, 1.57, 1.23 Hz, 1H), 4.48 (dd, $J=12.15$, 5.34 Hz, 1H), 4.17 (ddd, $J=12.15$, 1.61, 1.23 Hz, 1H, g), 4.17 (k, $J=9.7$ Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 1.15–1.31 (m, 11H), 1.20 (s, $J=7.2$ Hz, 1H), 1.02 (d, $J=7.2$ Hz, 3H) (Fig. S9).

Enantiomeric excess was determined by chiral HPLC (Daicel Chiralpak IA *n*-hexane/*i*-propanol = 97/3, flow rate = 1.1 mL/min, λ = 254 nm), t^1 = 12.9 min (major), t^2 = 16.9 min (minor).

Results and Discussion

Stereoselective synthesis of hydroxy ethers expands the practical value of these reactions. The addition of chiral ligands leads to the enantioselective synthesis of the optically active allylic hydroxy ether. *N*-ethyl-*N*-{[(2*S*)-pyrrolidin-2-yl]methyl}ethanamine was used as a chiral catalyst (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of monoallyl ethers of α -glycols

The formation of compounds 1–3 is confirmed by spectral methods. In the 1H NMR spectrum, hydroxyl protons are observed in the region of 3.45–3.47 ppm; in the IR spectra, there are characteristic absorption bands of O–H stretching vibrations of hydroxyl groups at 3598–3603 cm^{-1} .

Compound 1 was obtained and fully characterized as the product of the opening of phenyloxirane with allylic alcohol [21], including enantioselectively [15]. It was also obtained by other methods, including enantioselectively [22].

The NMR spectrum of the resulting diastereomer can be analyzed to reveal the absolute configuration of the original chiral alcohol. Several advantages over the Mosher technique have been reported for this methodology: ease of use; ease of spectroscopic interpretation; scope which includes hindered or elimination-prone alcohols; and ease of recovery of the starting chiral alcohol.

NMR spectroscopy is one of the most convenient methods for determining absolute configuration. Diastereomeric ethers (1a-3a, 1b-3b S/R) were obtained by etherification of α -trifluoro-methyl-phenyl-acetic acid chloride (MTPA-Cl) with alcohols. Next, we determine the configuration using 1H NMR spectroscopic differentiation data ($\Delta\delta$ R/S) of diastereomers (1a-3a, 1b-3b). The signals of the allyloxymethyl group protons are shifted to low fields, and the signals of the phenyl and cyclopentyl group protons are shifted to high fields. The procedure proposed is simple, fast, and cheap because it requires a very small amount of sample, only one derivatization, and the recording of only two 1H NMR spectra at RT.

Indeed, in a number of ways, secondary alcohols are «suitable» for NMR to be used. Firstly, the presence of a C–H bond at the chiral carbon satisfies the requirement of conformational preference around the first O–C bond. Second, the presence of a hydroxyl group (OH) allows acylation with an acid chloride, and this logically leads to chiral aromatic acid ethers.

The absolute configuration of a non-racemic sample of a chiral molecule is a fundamental and essential property of that compound. This is especially so when the compound is of biological relevance (e.g., a natural product or a synthetic compound under development as a possible therapeutic agent). For

evidence, one needs to look no further than the infamous history of the differences in biological response to each of the two enantiomers (mirror image antipodes) of thalidomide¹. Assignment of absolute configuration to compounds where that important structural detail is not yet known is accomplished by a number of different methods. These include correlation with compounds of known configuration by synthetic interconversions and comparison of optical rotation by polarimetric methods, (II) approaches based on X-ray crystallographic, optical rotary dispersion, circular dichroism or exciton chirality methods and various empirical methods based on NMR spectroscopy. Among the NMR-based methods, what is now commonly referred to as Mosher ester (or amide) analysis is the most frequently used.

Determination of absolute configuration of new chiral compounds is usually the last step of structure elucidation. While the molecular formula, the connection table, and the relative stereochemistry of organic compounds

In its more general application, the assignment of the absolute configuration by NMR spectroscopy is based on the comparison of the ¹H NMR spectra of two derivatives of the substrate, prepared with the two enantiomers of an appropriate CDA. Those two derivatives show different chemical shifts for the protons on the substituents around the asymmetric carbon, and these differences, expressed as, show signs that correlate with the spatial location of that is the absolute configuration of the substrate.

The assignment of absolute configuration by NMR has experienced a remarkable development in recent years. The determination of the absolute configuration of organic compounds by NMR constitutes a research area of increasing interest due to the general availability of the instruments, the small amount of sample needed, and the simplicity of the method.

In recent years widespread use has been made of chiral reagents for derivatization of optically active alcohols subsequent determination of their enantiomeric purity or absolute configuration by NMR. The nature of these chiral reagents is such that atoms or groups around the chiral center of the alcohol.

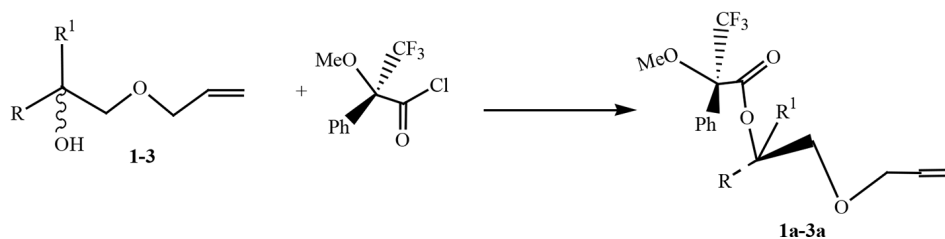
This approach is based on the anisotropic effect of the phenyl group with α -methoxytrifluoromethylphenylacetic acid chloride (MTPA), which leads to selective shielding of substituents (R and R¹) at the chiral center C(1'). This effect makes it possible to correlate the spatial position of R and R¹ relative to the phenyl group of MTPA based on the signs of $\Delta\delta$ R/S substituents [23, 24]. According to Mosher's «static» model used for MTPA derivatives, C(1')H, the carbonyl and CF₃ groups are located in the same plane, and the difference in chemical shifts is the result of an anisotropy effect that occurs due to distortion in the geometry of the corresponding diastereomers. Thus, in the (R)-MTPA ether, the protons of the R substituent are shielded by the phenyl ring, while the protons of the R¹ substituent remain unaffected. In the (S)-MTPA derivative, on the contrary, R¹ and its protons are shielded, while the R substituent does not experience the anisotropic influence of the phenyl ring.

Methylene protons 3 are diastereotopic and appear in the spectra as an AB system.

Methylene protons at the C₂ carbon atom retain diastereotopy, and the geminal coupling constant J_{2a}-J_{2b} reflects the nature of the heteroatom in the α -position, so for compounds 2 and 3 it is 12.5 and 12.6 Hz, and for compounds 1 and 3 it is 10.8 Hz and 9.9 Hz, respectively.

Carrying out the reaction in a nitrogen atmosphere eliminates the hydrolysis of the α -haloether, which easily decomposes in moist air.

In order to determine the absolute configuration, compound 1–3 was reacted (Scheme 2) with a chiral derivatizing reagent (CDR) – (R)-acid chloride of α -methoxytrifluoromethylphenylacetic acid [(R)-MTRA-Cl], Mosher reagent [25–28], converting it into the corresponding diastereoisomers 1a-



Scheme 2. Determination of absolute configuration of monoallyl ethers of α -glycols

b. Then, the configuration was determined by ^1H NMR spectroscopy. The signals of the protons of the allyloxymethyl group are shifted in a weak field, and the signals of the protons of the phenyl and cyclohexane groups are shifted in a strong field.

The structure and composition of the obtained target compounds 1a-3a were confirmed by IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and elemental analysis data.

Conclusions

The reaction of chloromethylallyl ether with carbonyl compounds with metallic zinc in the presence of a chiral ligand, N-ethyl-N-{[(2S)-pyrrolidin-2-yl]methyl}ethanamine, leads to enantioselective synthesis gave (1S)-2-organyl-1-methyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethyl-(5R)-3,3,3-trifluoro-2-methoxy-2-phenylpropanate with a moderate yield and high selectivity. This method is fast, accurate, and requires only small amounts of sample and reagent. The analysis of the enantiomeric ratio can be executed within a short period of time with the used method of Mosher.

These results lay the foundation for further optimization in the direction of increasing enantioselectivity. In addition, we explored a simplified strategy for determining the absolute configuration using a single MTPA derivative. In general, the presented results expand the synthetic toolkit for obtaining functionalized allyl esters and provide practical information on both stereoselective synthesis and configuration analysis.

Conflict of Interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

References

- [1] Mehdiyeva G.M., Bayramov M.R., Agayeva M.A. Study of the condensation reaction of 2-allylphenol with formaldehyde and methylamine and the functional properties of the obtained products. *Azerbaijan chemical journal*. 2023, no 2, p. 30. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-2-30-39>.
- [2] Rasulzade N. Sh., Azizov A. H., Safarova G. M., Rasulov N. Sh. The research of copolymerization reactions of allyl and vinyl acetylsalicylates with maleic anhydride. *Azerbaijan chemical journal*. 2017, no 2, p. 34.
- [3] Mehdiyeva G.M., Bairamov M.R., Hosseinzadeh Sh.B., Hasanova G.M. Allylphenoxypiperidinium halides as corrosion inhibitors of carbon steel and biocides. *Turkish J. Chemistry*. 2020, no 44, p. 670.

- [4] Potapov V. A., Ishigeev R. S., Musalov M. V., Musalova M. V., Amosova S. V. Annulation of dihydrofuran ring to benzene in the reaction of 2- allylphenol with sulfur dichloride. *Russian J. Organic Chemistry*. 2015, Vol.51, no 9, p.1351–1352.
- [5] Garamanov A.M., Abdiev O.B., Husiev N. Kh., Ahmadova R.A., Abdullaev D.G., Allakhverdieva S.N., Ibrahimova M.M., Balaeva M.X. Synthesis and study of the polymerization of n-alkyl-n-allyl-(β -chloro)allylammonium dihydrophosphates. *Azerbaijan chemical journal*. 2020, no 1, p.66. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2020-1-66-70>.
- [6] Musalov M.V., Ishigeev R.S., Udalova S.I., Musalova M.V., Kurkutov E.O., Khabibulina A.G., Albanov A.I., Poatapov V.A., Amosova S. V. Synthesis of Fused Compounds on the Basis of Chalcogen Chlorides and 2-Allylphenols. *Russian J. Organic Chem*. 2018, Vol. 54, no7, p.1035.
- [7] Choudhury, Utkal Mani, Mendhekar, Kishor L., Kunwar, Ajit C.; Mohapatra, Debendra K. Total synthesis and determination of absolute configuration of cryptorigidifoliol. *Journal of Organic Chemistry*. 2022, Vol. 89, no 8, p. 5219. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c02398>
- [8] Lee Bum Soo, Ki Hoon, Bae Jiwon, Ryo Rhim Le Seoung, Ki Ki Hyun. Determination of the absolute configuration of secondary alcohols in a compound mixture via the application of competing enantioselective acylation coupled with LC/MS analysis. *Pharmaceutics*. 2024, Vol. 16, no 3, p.364. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16030364>
- [9] Dandawate M., Choudhury R., Krishna G., Reddy D. S. Total synthesis and absolute configuration determination of the α -glycosidase inhibitor (3S,4R)-6-acetyl-3-hydroxy-2,2-dimethylchroman-4-yl (Z)-2-methylbut-2-enoate from ageratina grandifolia. *Journal of Natural Products*. 2023, Vol. 86, no 7, p. 1878. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.3c00236>
- [10] Dolsoophon K., Soponpong J., Kornsakulkarn J., Thongpanchang C. Methods for determination of absolute configurations of chiral diols by THENA ester and NMR shift difference. *Synlett*. 2022, Vol. 33, no 14, p. 1438. <https://doi.org/10.1055/s-0041-1737992>
- [11] Wang Bo, Bruhn J.F., Weldeab A., Wilson T.S., Gilvray P.T., Mashore M., Song Q., Scapin G., Lin Y. Absolute configuration determination of pharmaceutical crystalline powders by MicroED via chiral salt formation. *Chemical Communications*. 2022, Vol.58, no 30, p. 4711. <https://doi.org/10.1039/D2CC00221C>
- [12] Fu, Zhiyang, Liu, Yuanyuan, Xu, Meijie, Yao, Xiaojun, Wang, Hong, Zhang, Huawei. Absolute Configuration Determination of Two Diastereomeric Neovasiferanones A and B from *Fusarium oxysporum* R 1 by a Combination of Mosher's Method and Chiroptical Approach. *J. Fungi*. 2022, Vol. 8, no1, p. 40. <https://doi.org/10.3390/jof8010040>
- [13] Ge Rui, Zhu Y., Wang H., Gu S. Methods and Application of Absolute Configuration Assignment for Chiral Compounds. *Chinese Journal of Organic Chemistry*. 2022, Vol. 42, no 2, p. 424. <https://doi.org/10.6023/cjoc202108047>.
- [14] *Dalko P.I.* Comprehensive Enantioselective Organocatalysis. Germany, Weinheim, Bosch str.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, p.1438.
- [15] Cimmino A., Masi M., Evidente M., Superchi S., Evidente A. Application of Mosher's method for absolute configuration assignment to bioactive plants and fungi metabolites. *J. Pharm. and Biomed. Anal.* 2017, Vol. 144, p. 59. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2017.02.037>.

- [16] Guanxin H., Miaolin Ke, Yuan T., Fener C. Specific Z-selectivity in the oxidative isomerization of allyl ethers to generate geometrically defined Z-enol ethers using a cobalt(II) complex. *Catalyst The J. Org. Chem.* 2020, Vol.85, no 8, p.5321. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00004>.
- [17] Sobi A., Laurean I., Eiichi N. Iron-catalyzed ortho-allylation of aromatic carboxamides with allyl ethers. *J. of Am. Chem. Soc.* 2013, Vol. 135, no 47, p. 17755. <https://doi.org/10.1021/ja4106368>.
- [18] Talybov G.M. New synthesis of 1,2-diol monopropargyl ethers. *Russ. J. Org. Chem.* 2017, Vol. 53, no 1, p.123. https://doi.org/10.1134/S_1070428017010225.
- [19] Erhad A., Ragnhild G.O., Rico P., Mette R.H., Casper L.H., Daniel M., David T., Thomas E.N. Synthesis of oxacyclic scaffolds via dual ruthenium hydride / Bronsted acid-catalyzed isomerization/ cyclization of allylic ethers. *Chem. Eur. J.* 2014, Vol. 20, no 12, p. 3297. <https://doi.org/10.1002/chem.201304270>.
- [20] Florian P.W., Lucia C., Luigi C, Stefan M., Laura F. *Macromolecules.* 2018, Vol. 51, no 12, p. 4525. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00783>.
- [21] David T., Gabriela M., Leandro C., Fernando G. Propargyl Claisen rearrangement: allene synthesis and beyond. *Chem. Soc. Rev.* 2012, Vol.42, no 2, p. 458. <https://doi.org/10.1039/C2CS35311C>.
- [22] David E. White, Pamela M. Tadross, Zhe Lu, Eric N. Jacobsen. A broadly applicable and practical oligomeric (salen) Co catalyst for enantioselective epoxide ring-opening reactions. *Tetrahedron.* 2014, p.1. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.03.043>.
- [23] Liao Ke, Fengjin Wu, Jian C., Yong H. Realization of highly efficient barocaloric cooling cycles. *Cell Reports Physical Science.* 2022, no3, p.1. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100763>.
- [24] Takita R, Fukuta Y., Tsuiji R, Ohshima T., Shibasaki M. A New Entry in Catalytic Alkynylation of Aldehydes and Ketones: Dual Activation of Soft Nucleophiles and Hard Electrophiles by an Indium(III). *Catalyst Org. Lett.*, 2005, Vol.7, p.1363. <https://doi.org/10.1021/ol050069h>.
- [25] Seco J.M., Quinoa E., Riguera R. The Assignment of Absolute Configuration by NMR. *The Chem. Rev.* 2004, Vol.104, no 1, p.17. <https://doi.org/10.1021/cr000665j>.
- [26] Talybov G.M., Baghirli A.N. Determination of the absolute configuration of the propargyl oxyether. *Russ. J. Org. Chem.* 2020, Vol. 56, no 4, p. 628. https://doi.org/10.1134/S_107042802004020X.
- [27] Zalov A.Z., Kuliev K.A., Talybov G.M., AbasgulyevaU. B., Novruzova N.A. Complexes of Nickel(II) with [(Prop-2-en(yn)-1-yl)oxy]ethanimidothioate and Their Applications. *Russ. J. Gen. Chem.* 2025, vol. 95, no 4, p. 764. <https://doi.org/10.1134/S1070363225600833>
- [28] Latypov S.K., Riguera R., Smith M.B., Polivkova J. Conformational Analysis of 1-(Alkoxyethyl)-5(R)-methyl-2-pyrrolidinone Derivatives. Determination of the absolute stereochemistry of alcohols. *J. Org. Chem.*, 1998, Vol.63, no 24, p. 8682. <https://doi.org/10.1021/jo980029+>.

EDN: HQOZQI

УДК 544

***Quisqualis indica* as a Source of Natural ACE Inhibitors: Phytochemical, *In Vitro*, LC–MS/MS–QQQ, and Docking Insights**

Farah Rana^a, Muhammad Islam^b,
Omer Mahmood Mumtaz^{a,b*}, Ayesha Saqib^a,
Aysha Afzaal^c, Hira Arooj^d, Eesha Tariq Bhatti^e,
Abdul Rehman Riaz^a, Saif Ullah Khan^a

^aDepartment of Pharmacy, Minhaj University
Lahore, Pakistan

^bPunjab University College of Pharmacy, University of the Punjab
Lahore, Pakistan

^cDepartment of Pharmacy, Riphah International University
Lahore, Pakistan

^dDepartment of Pharmacy, University of Central Punjab
Lahore, Pakistan

^eDepartment of Pharmacy, COMSATS University Islamabad
Lahore Campus, Pakistan

Received 16.09.2025, received in revised form 05.05.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. This study investigates the antihypertensive potential of *Quisqualis indica* L. leaf extracts compounds through phytochemical quantification, LC–MS–QQQ profiling, *in vitro* ACE inhibition, and molecular docking. The methanol extract showed potent ACE inhibition (80.81 %), correlating with high flavonoid (78.06 mg/g) and polyphenol (63.42 mg/g) content. LC–MS identified quercetin, rutin, and kaempferol. Molecular docking confirmed strong ACE binding, notably kaempferol-3-O-glucoside (–9.139 kcal/mol). These findings support *Q. indica* as a novel source of natural ACE inhibitors.

Keywords: *In vitro* ACE inhibition, LC–MS/MS–QQQ, molecular docking.

Citation: Farah Rana, Muhammad Islam, Omer Mahmood Mumtaz, Ayesha Saqib, Aysha Afzaal, Hira Arooj, Eesha Tariq Bhatti, Abdul Rehman Riaz, Saif Ullah Khan. *Quisqualis indica* as a Source of Natural ACE Inhibitors: Phytochemical, *In Vitro*, LC–MS/MS–QQQ, and Docking Insights. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 304–309. EDN: HQOZQI



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: omermehmood.pharma@mul.edu.pk

**Квисквалис индийский как источник
природных ингибиторов АПФ:
фитохимические исследования,
In Vitro, LC–MS/MS-QQQ и результаты докинга**

**Фарах Рана^а, Мухаммад Ислам^б,
Омер Махмуд Мумтаз^{а,б}, Айша Сакиб^а,
Айша Афзаал^в, Хира Арудж^г, Иша Тарик Бхатти^д,
Абдул Рехман Риаз^а, Сайф Уллах Хан^а**

^аФармацевтический факультет
Университета Минхадж в Лахоре
Пакистан, Лахор

^бФармацевтический колледж
Пенджабского университета
Университет Пенджаба
Пакистан, Лахор

^вФармацевтический факультет
Международного университета Рифах
Пакистан, Лахор

^гФармацевтический факультет
Университета Центрального Пенджаба
Пакистан, Лахор

^дФармацевтический факультет
Университета COMSATS в Исламабаде
Пакистан, Лахор

Аннотация. В этом исследовании изучается антигипертензивный потенциал экстрактов листьев *Quisqualis indica* L. с помощью количественной фитохимической оценки, анализа LC–MS–QQQ, ингибирования АПФ in vitro и молекулярного докинга. Метанольный экстракт показал сильное ингибирование АПФ (80,81 %), что коррелирует с высоким содержанием флавоноидов (78,06 мг/г) и полифенолов (63,42 мг/г). С помощью LC–MS были идентифицированы кверцетин, рутин и кемпферол. Молекулярный анализ подтвердил сильное связывание АСЕ, в частности кемпферол-3-О-глюкозида (–9,139 ккал/моль). Эти данные подтверждают, что *Q. indica* является новым источником природных ингибиторов АПФ.

Ключевые слова: ингибирование АПФ In vitro, LC–MS/MS-QQQ, молекулярный докинг.

Цитирование: Фарах Рана, Мухаммад Ислам, Омер Махмуд Мумтаз, Айша Сакиб, Айша Афзаал, Хира Арудж, Иша Тарик Бхатти, Абдул Рехман Риаз, Сайф Уллах Хан. Квисквалис индийский как источник природных ингибиторов АПФ: фитохимические исследования, In Vitro, LC–MS/MS-QQQ и результаты докинга. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 304–309. EDN: HQOZQI

Natural bioactive compounds derived from medicinal plants play a pivotal role in traditional and modern therapeutic approaches, particularly in cardiovascular and inflammatory diseases. Among these, polyphenols and flavonoids contribute prominently to antihypertensive effects through antioxidant and enzyme inhibition mechanisms [1, 2]. *Quisqualis indica* L. leaf, traditionally used in various Asian medical systems, has shown promise in managing disorders ranging from inflammation to microbial infections [3, 4]. However, its antihypertensive activity remains underexplored. This study focuses on evaluating the natural potent Angiotensin-converting enzyme inhibitors from various polarity extracts from *Q. indica* L. leaves, supported by analytical techniques such as LC–MS/MS–QQQ and *in silico* docking. Phytochemicals including total flavonoids and polyphenols were quantified in different polarity extracts (Table 1). Methanol extract contained the highest flavonoid (78.06 ± 0.09 mg/g) and polyphenol (63.42 ± 0.08 mg/g) content, supporting its potent bioactivity [5, 6].

ACE inhibitory screening assay showed highest activity in the methanol extract (80.81 %) at 1000 μ g/mL, with a dose-dependent relationship (IC_{50} : 375 μ g/mL). Captopril, the reference drug, exhibited 79.3 % inhibition as shown in Fig.1. Polyphenols and flavonoids are also known to exert ACE inhibitory effects by chelating zinc at the active site of the enzyme [7].

LC–MS–QQQ of methanolic extract were performed () as shown in Fig. 2.

LC–MS–QQQ profiling of methanolic extract revealed multiple flavonoid's bioactive compounds [6] as shown in Table 2. These compounds are known ACE inhibitors and antioxidants, supporting their pharmacological role [8, 9].

Table 1. Estimation of Phytochemicals in Extracts of *Quisqualis indica* (mg/g, Mean $\pm$ SD)

Extract	Flavonoids (mg/g)	Polyphenols (mg/g)
Petroleum ether	29.56 ± 0.08	16.92 ± 0.10
Chloroform	47.50 ± 0.12	39.42 ± 0.06
Methanol	78.06 ± 0.09	63.42 ± 0.08
Ethanol	52.75 ± 0.12	54.42 ± 0.10
Water	29.08 ± 0.10	25.41 ± 0.17

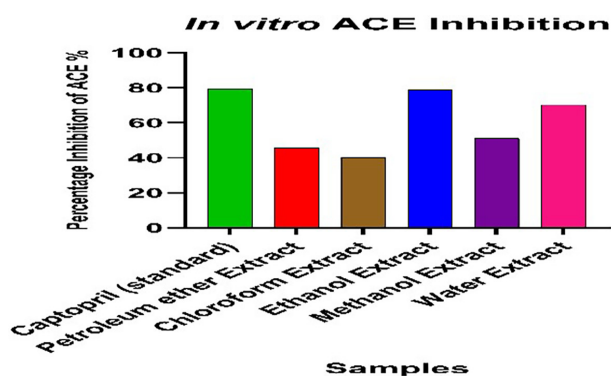


Fig 1. Legend: ACE inhibitory activity (%) screening of *Quisqualis indica* leaf extracts (1 mg/mL) compared to standard captopril)

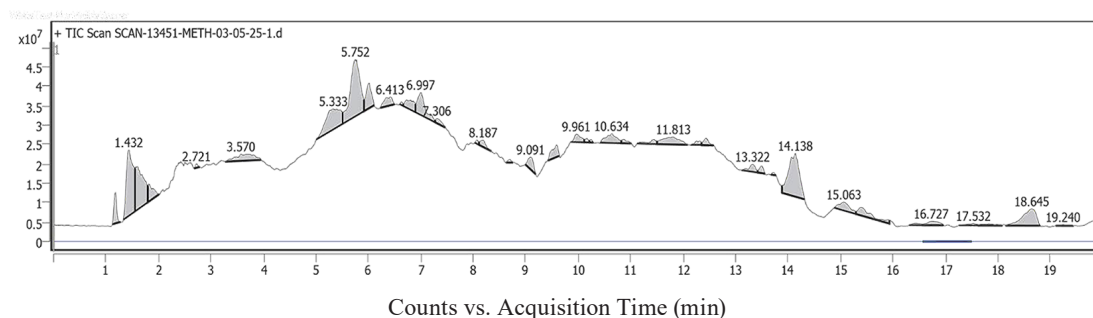


Fig. 2. Legend: LC-MS-MS chromatogram of *Quisqualis indica* methanolic extract showing peak intensities of major bioactive compounds detected in positive ion mode with respect

Table 2. LC-MS-MS Identified Maximum Abundance Compounds in Methanol Extract of *Quisqualis indica* L.

Peak no	RT (min)	m/z	Compound	PubChem CID
2	1.432	301.2	Quercetin	5280343
8	5.752	447.3	Kaempferol-3-O-glucoside	5282102
33	14.138	611.2	Rutin	5280805

Molecular docking studies were performed using the ACE crystal structure (PDB ID: 1O8A).

Quercetin, rutin, and kaempferol-3-O-glucoside were docked using AutoDock Vina. Kaempferol-3-O-glucoside demonstrated the strongest binding energy (−9.139 kcal/mol), followed by rutin (−8.929 kcal/mol) then quercetin (−8.445 kcal/mol), as shown in Fig.3. The stronger binding affinity of our flavonoid's ligand is attributed to additional hydroxyl groups and glycoside linkages that enhance interaction with the ACE active site [10–12].

This study provides phytochemical, analytical, and computational evidence for the natural ACE inhibitors of *Q. indica* L. leaves. The high content of polyphenols and flavonoids correlates with in vitro bioactivity and docking results. The methanol extract shows the highest promise for isolation of these bioactive compounds and subsequent lead optimization, leading into potential novel antihypertensive drug candidates [13, 14].

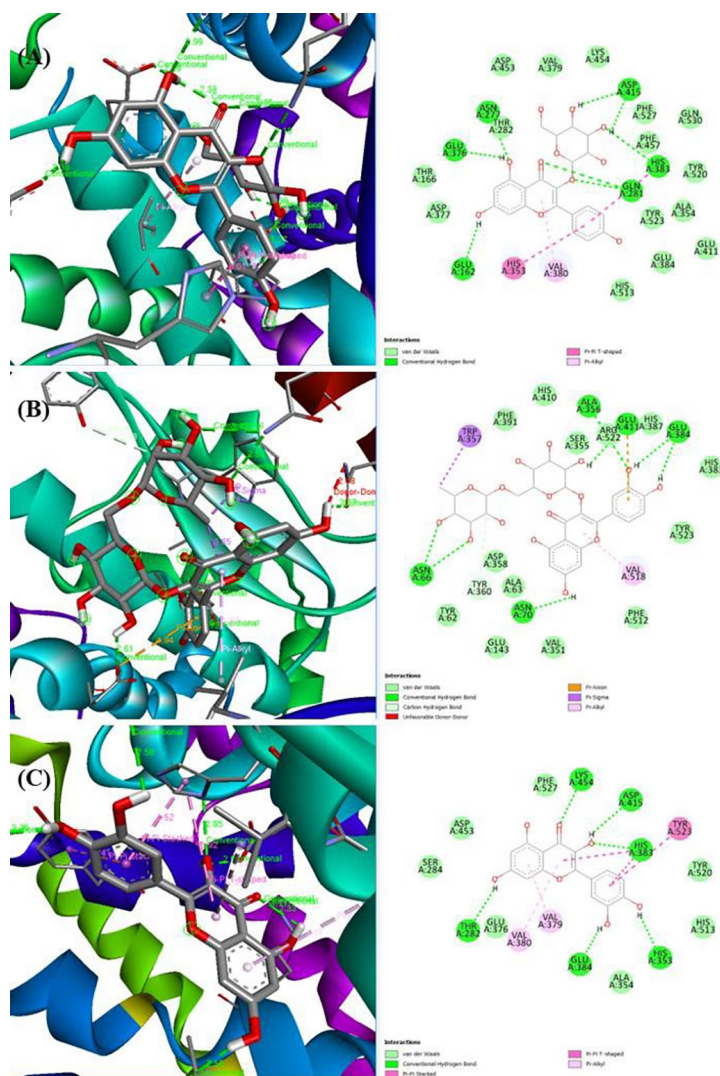


Fig. 3. Legend: 2D/3D Docking Interaction of *Quisqualis indica* compounds with ACE Active site, A= Kaempferol-3-O-glucoside vs ACE, B= Rutin vs ACE, C= Quercetin vs ACE

Funding

No external funding was received for this study.

Conflict of Interest

The authors declare no competing interests.

References

- [1] Balunas M. J., Kinghorn A. D. Drug discovery from medicinal plants. *Life Sci.* 2005, 78(5), 431–441. <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2005.09.012>
- [2] Aslam M. S., Ahmad M. S. Worldwide importance of medicinal plants: Current and historical perspectives. *Recent Adv. Biol. Med.* 2016, 2, 909–909. <https://doi.org/10.18639/RABM.2016.02.338811>

- [3] Aslam M. S., Ahmad M. S. A review on antihypertensive natural products. *Recent Adv. Biol. Med.* 2016, 2, 9–9. <https://doi.org/10.18639/RABM.2016.02.338811>
- [4] Bose A., Ghosh T., Das D., Mandal S. C. Antimicrobial activity of *Quisqualis indica* Linn. *Int. J. Biomed. Pharm. Sci.* 2009, 3(1), 1–4.
- [5] Sudhakar K., Kaur S., Sharma P., Sharma S., Bhardwaj G. Inhibitory activity of new sesamol derivative and silver nanoparticles of sesame seed oil against osteomyelitis-causing bacteria. *African J. Biol. Sci.* 2024, 6(13), 4084–4116. <https://doi.org/10.33472/AFJBS.6.13.2024.4084–4116>
- [6] Tran C. T., Brooks P.R., Bryen T.J., Williams S., Berry J., Tavian F., McKee B., Tran T.D. Quality assessment and chemical diversity of Australian propolis from *Apis mellifera* bees. *Sci. Rep.* 2022, 12, 13574. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-17955-w>
- [7] Alper M., Özyay C., Güneş H., Mammadov R. Assessment of antioxidant and cytotoxic activities and identification of phenolic compounds of *Centaurea solstitialis* and *Urospermum picroides* from Turkey. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 2021, 64, e21190530. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2021190530>
- [8] Canturk S., Kunter B., Keskin N., Kaya O. Deciphering terroirs' code: Vineyard site selection for phenolic performance in 'Kalecik Karası' grape cultivar (*Vitis vinifera* L.). *J. Agric. Food Sci.* 2024, 66, (5), 1831–1841. <https://doi.org/10.1007/s10341-024-01154-0>
- [9] Ahmed F., Aktar F., Rashid M.A., Rahman M.S. Free radical scavenging, membrane stabilizing and thrombolytic potentials of the leaves of *Quisqualis indica* (L.). *Bangladesh Pharm. J.* 2021, 24(2), 99–104. <https://doi.org/10.3329/bpj.v24i2.53300>
- [10] Verma T., Sinha M., Bansal N., Yadav S.R., Shah K., Chauhan N.S. Bioprospecting plants used as antihypertensive. *Nat. Prod. Bioprospect.* 2021, 11, (2), 155–184. <https://doi.org/10.1007/s13659-020-00281-x>
- [11] Shaikh H. Y., Niazi S.K., Bepari A., Assiri R.A., Rudrappa M., Chavhan M.S., Basavarajappa D.S., Agadi S.N. Phytochemical screening, GCMS profiling, in vitro antioxidant, in vivo acute toxicity, and hepatoprotective activity of *Cleome simplicifolia* bioactive metabolites against paracetamol-intoxicated Wistar albino rats. *Appl. Sci.* 2024, 14, 46. <https://doi.org/10.3390/app14010046>
- [12] Sha S. P., Modak D., Sarkar S., Roy S.K., Sah S.P., Ghatani K., Bhattacharjee S. Fruit waste: A current perspective for the sustainable production of pharmacological, nutraceutical, and bioactive resources. *Front. Microbiol.* 2023, 14, 1260071. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1260071>
- [13] Benítez G., Molero-Mesa J., González-Tejero M.R. Wild edible plants of Andalusia: Traditional uses and potential of eating wild in a highly diverse region. *Plants.* 2023, 12, 1218. <https://doi.org/10.3390/plants120612>
- [14] Ishak A. H., Shafie N.H., Esa N.M., Bahari H. Lipid and blood pressure lowering effects of *Mikania micrantha* through enzymatic inhibition: Lipid and blood pressure lowering potential of *Mikania micrantha*. *J. Trop. Life Sci.* 2023, 13(2), 277–286. <https://doi.org/10.11594/jtls.13.02.05>

EDN: NWIXQO

УДК 544

Preparation of CuO and CdO Nanoparticles Using Cauliflower Leaf Extract, Evaluate and Compare Their Bioactivities Against the MCF-7 Breast Cancer Cell Line

**Farqad Talib Ahmed,
Marwa Ismail Mubarak, Hajir Ahmed Mahdi,
Ziad T I Alkayar, Abdulqadier Hussien Al khazraji***

*Department of Chemistry
College of Education for Pure Science,
University of Diyala, Diyala, Iraq*

Received 14.10.2025, received in revised form 05.05.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. Extracts from cauliflower leaves were used to biosynthesize metal oxide nanoparticles. Copper and cadmium oxide nanoparticles (CuO and CdO) are among the most important metal oxide nanoparticles (MONPs) because of their physiochemical and anticancer characteristics, which aid in molecular diagnostics and therapy. Atomic force microscopy (AFM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Field Emission Scanning Electron (FE-SEM), and X-ray diffraction (XRD) were used to investigate the physiochemical characteristics of copper and cadmium oxides. One promising option for creating a novel class of anti-cancer drugs is metal oxide nanoparticles. Because of their small size, metal nanoparticles and their oxides have biological activity; they may approach, interact with, and come into touch with bio-objects. Copper oxide and cadmium oxide nanoparticles' bioactivity against the MCF-7 breast cancer cell line was examined in this study, and the results indicated that the copper oxide nanoparticles' activity was higher than the cadmium oxides.

Keywords: plants extracts, green synthesis, CuO NPs, CdO NPs, anticancer.

Acknowledgements. The Department of Chemistry at the University of Diyala's College of Education for Pure Science is acknowledged by the authors for providing the lab space needed to carry out this investigation.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: abdulqadier.niama@uodiyala.edu.iq

Citation: Farqad Talib Ahmed, Marwa Ismail Mubarak, Hajir Ahmed Mahdi, Ziad T I Alkayar, Abdulqadier Hussien Al khazraji. Preparation of CuO and CdO Nanoparticles Using Cauliflower Leaf Extract, Evaluate and Compare Their Bioactivities Against the MCF-7 Breast Cancer Cell Line. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 310–319. EDN: NWIXQO



Получение наночастиц CuO и CdO с использованием экстракта листьев цветной капусты, оценка и сравнение их биологической активности против клеточной линии рака молочной железы MCF-7

**Фаркад Талиб Ахмед,
Марва Исмаил Мубарак, Хаджир Ахмед Махди,
Зияд Т И Алькаяр, Адулкадьер Хусейн Аль Хазраджи**
*Колледж образования в области фундаментальных наук
Дияльский университет
Ирак, Дияла*

Аннотация. Экстракты из листьев цветной капусты были использованы для биосинтеза наночастиц оксидов металлов. Наночастицы оксидов меди и кадмия (CuO и CdO) являются одними из наиболее важных наночастиц оксидов металлов, которые помогают в молекулярной диагностике и терапии, благодаря своим физико-химическим и противоопухолевым свойствам. Для исследования физико-химических характеристик оксидов меди и кадмия были использованы атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, полевая эмиссионная сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская дифракция. Одними из перспективных вариантов создания нового класса противораковых препаратов являются наночастицы оксидов металлов. Благодаря своему небольшому размеру наночастицы металлов и их оксиды обладают биологической активностью; они могут приближаться к биообъектам, взаимодействовать с ними и вступать в контакт. В этом исследовании была изучена биологическая активность наночастиц оксида меди и кадмия в отношении клеточной линии рака молочной железы MCF-7. Результаты показали, что биологическая активность наночастиц оксида меди была выше, чем у оксидов кадмия.

Ключевые слова: растительные экстракты, зеленый синтез, наночастицы cuo, наночастицы cdo, противоопухолевые препараты.

Благодарности. Авторы выражают признательность химическому факультету Колледжа образования в области чистых наук Университета Дияла за предоставление лабораторных помещений, необходимых для проведения этого исследования.

Цитирование: Фаркад Талиб Ахмед, Марва Исмаил Мубарак, Хаджир Ахмед Махди, Зияд Т И Алькаяр, Адулкадьер Хусейн Аль Хазраджи. Получение наночастиц CuO и CdO с использованием экстракта листьев цветной капусты, оценка и сравнение их биологической активности против клеточной линии рака молочной железы MCF-7. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 310–319. EDN: NWIXQO

Introduction

Because of their growing applications, metal oxide nanoparticles have drawn more attention from researchers in recent years [1]. It was discovered that the various properties of these oxides change dramatically at the nanoscale as opposed to traditional measurement, eventually changing completely [2,3]. Because copper, cobalt, and cadmium oxide nanoparticles are super-active metal oxides with several uses in cutting-edge technology, they are utilized extensively in a variety of fascinating and significant sectors, including biology and medicine. Because plant extracts are readily accessible, safe, nontoxic, and contain a wide range of metabolites (phytochemicals) that facilitate the rapid reduction of metal ions, they are frequently utilized in the manufacture of metal oxide nanoparticles [4,5]. According to Ismat Bibi and colleagues, cobalt-oxide nanoparticles (NPs) were created utilizing a low-temperature extract of *Punica granatum* peel from cobalt nitrate hexahydrate and utilized for photo-catalytic processes [6]. According to many researchers, various plant extracts were successfully employed as a natural ligation agent in the manufacture of cadmium oxide nanoparticles [7,8]. Numerous studies have documented the chemical production of copper oxide (CuO) nanoparticles from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and CuSO_4 , and the electrocatalytic efficiencies of CuO nanoparticles and their use in the manufacture of CuO-water nanofluid have been studied [9–11]. By causing apoptosis and rupturing cell membranes, copper oxide nanoparticles (CuO NPs) have cytotoxic effects against the MCF-7 breast cancer cell line, which reduces colony formation and cell proliferation. According to research, CuO, CdO NPs and extract of the root bark of *Securidaca longipedunculata* led to the isolation of one new xanthone derivative, which may have a size-dependent anticancer impact that is amplified when used in conjunction with other treatments like hyperthermia or other nanocarriers [12–14].

As far as we are aware, there has never been a publication on the green production of Cu and Cd oxide nanoparticles using plant leaf extracts at room temperature and use it treatment anticancer. In order to produce and evaluate the copper and cadmium oxide nanoparticles utilizing leaf extracts from local plants (cauliflower leaves), as well as to investigate their anti-cancer efficacy, the current work was conducted.

Experimental

Chemical and materials used

We acquired cadmium (II) nitrate (CdNO_3), and copper (II) chloride hexahydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from the Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Diyala, Iraq. The cauliflower leaves were from Iraqi farms. The XRD spectra were recorded using an XRD-6000 Cuka ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), 220/50, HZ, SHIMADZU, (Japan). The products morphology was determined using field emission-scanning electron microscope (FE-SEM) techniques on the ZEISS model: Sigma VP., Transmission Electron Microscopy (TEM) on the Philips model: CM120 and Atomic Force Microscopy (AFM) Scanning Probe Microscope, AA 3000 SPM 220 V- Angstrom Advanced Inc, AFM contact mode, (USA).

Preparation of the Cauliflower leaf extract

In order to prepare the green reducing and stabilizing agent, cauliflower leaves were gathered from Iraqi farms in Diyala. To get rid of any contaminants, wash the cauliflower leaves with deionized water. Slice the cauliflower leaves into tiny bits. Put 25 g of chopped leaves in 100 mL of deionized water, then set the temperature to 80 °C. After a while, the water will become green, which means that leaf extract has formed in the water. The extract will now be utilized as a reducing agent for the manufacture of CuO and CdO nanoparticles after being filtered out and poured into the burette.

Synthesis of metal oxides nanoparticles

Set the temperature to 60 to 70 °C and add 2 g of cadmium (II) nitrate (CdNO_3), or copper (II) chloride hexahydrate ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) to 100 milliliters of deionized water. Add the cauliflower leaf extract very slowly, drop by drop, until the solution changes color. When the color changes, stop adding more cauliflower leaf extract because this shows that CuO and CdO nanoparticles are forming in the water.

Characterization

Using Cu $K\alpha$ radiation in the range of $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ at a scanning rate of 5° min^{-1} , XRD analysis (Bruker, Germany) verified the quality of the produced CuO and CdO nanoparticles. Atomic Force Microscopy (AFM), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Field Emission Scanning Electron (FE-SEM) were used to analyze the structural morphology.

Results and Discussion

In order for us to complete this study, it was important to prepare the plant extract of cauliflower leaves, which acts as a reducing agent and stabilizer for nanoparticles prepared from salts precursor ($\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and CdNO_3). The metal hydroxides nanoparticles were first product, follow that the metal oxides nanoparticles were synthesized by calcination process at 650 °C of metal hydroxides nanoparticles. CuO and CdO nanoparticles followed by the diagnosis of the prepared nanoparticles by physical spectroscopic methods.

X-ray diffraction analysis

Metal oxide nanoparticles (CuO and CdO NPs) were produced and analyzed using the X-ray diffraction method. By comparing the created metal oxides, we can demonstrate in figures 1 and 2 that the type metal's action appears to have a distinct impact on the positions of the acquired peaks.

Displays the CdO nanoparticles X-ray diffraction pattern. The nanoparticles' strong orientation along the (111), (200), (220), (311), and (222) planes is demonstrated. A polycrystalline nature with a cubic (face-centered) crystal structure is demonstrated by the presence of diffraction peaks (JCPDS 5–0640) Fig. 1. CdO NPs' average crystalline size, determined by the Debye Scherrer equation was 37.29 nm. However, Fig. 2, which shows the generated CuO nanoparticles' XRD diffraction, revealed a number of the particles' fundamental peaks inside the x-ray diffraction spectrum. The pattern closely resembles the reference patterns for CuO (Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) File No. 00–101–1148) and is consistent with the monoclinic crystal phase of the copper oxide nanoparticles with cell parameters $a=4.6530 \text{ \AA}$ $b=3.4100 \text{ \AA}$ $c=5.1080 \text{ \AA}$ $\beta=99.480^\circ$. It is well indexed at values of 2θ at 32.68° , 35.60° , 39.22° , 49.06° , 53.71° , 58.66° , 61.86° , 66.98° , 68.27° , 73.38° and 75.40° , which correspond

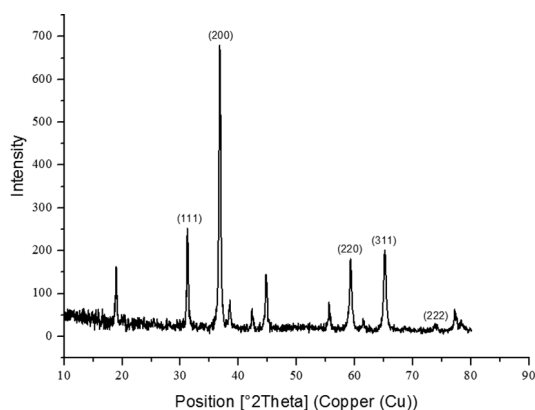


Fig. 1. XRD pattern of CdO nanoparticles

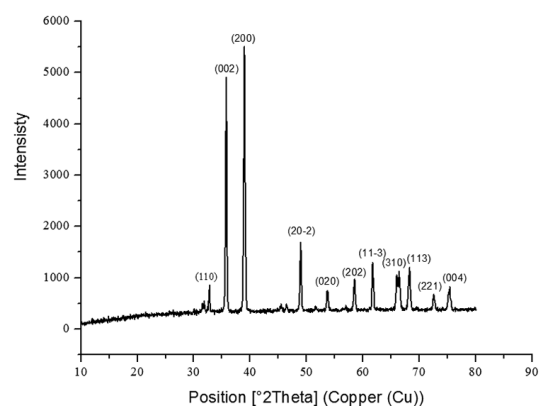


Fig. 2. XRD pattern of CuO nanoparticles

to the (110), (002), (200), (20–2), (020), (202), (11–3), (310), (113), (221) and (004) planes, respectively. The average crystalline size of CuO NPs was 31.43 nm, which was calculated using Debye Scherrer equation.

Surface morphological study

Fig. 3, 4 and 5 display the AFM, FE-SEM, and TEM pictures of CdO nanoparticles, respectively. The granularity distribution and three-dimensional AFM of CdO NPs are displayed in figure 3. The CdO NPs are semi-ball shaped, feature uniform grains, a vertical orientation, and good dispensability. These are the approximate values of the surface's average diameter (53.67 nm), average determined roughness (2.81 nm), and root mean square (3.12 nm).

Fig. 4 shows a FE-SEM picture of CdO nanoparticles that have been green-synthesized. Sizes of CdO nanoparticles range from 44.99 nm. Additionally, a cluster of CdO NPs particles is the oval and spherical form of these nanoparticles.

The particle size distribution was shown in Fig. 5 by the TEM picture of the CdO nanoparticles, which matched the identical sample of XRD pattern in figure 1 and FE-SEM in figure 4. According to TEM (at 60 and 100 nm magnification), the average particle size is between 13 and 35 nm.

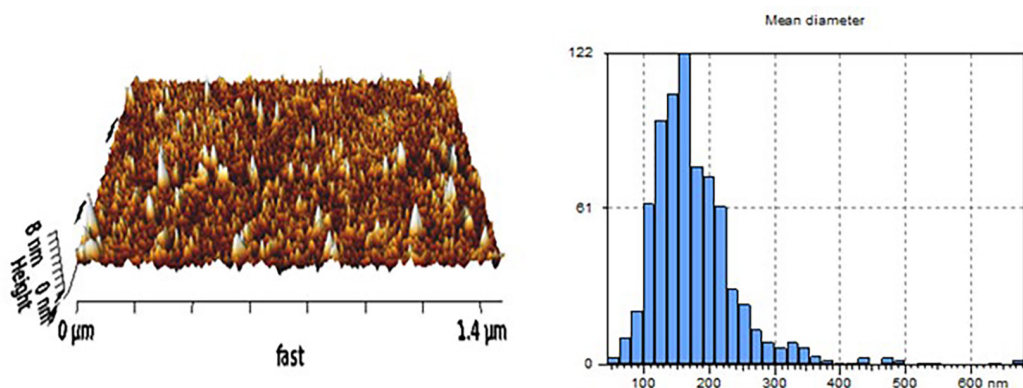


Fig. 3. 3D AFM image and distribution map of CdO NPs granularity accumulation

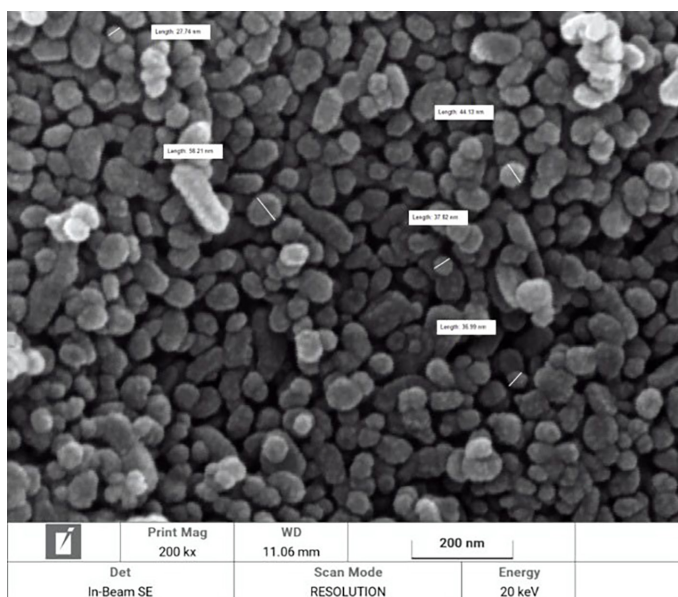


Fig. 4. FE-SEM image of green synthesis CdO NPs

The homogeneous cubic structure of the produced cadmium oxide nanoparticles is seen from the particles.

In the realm of nanotechnology, Atomic Force Microscopy (AFM) is a tool used to determine and depict the topography of nanoscale surfaces with a high analytical capability. The spherical CuO NPs employed in this investigation were 99 % pure and less than 50 nm in size (Fig. 6)

FE-SEM was used to examine the shape of CuO NPs (Fig. 7). Fig. 7 showed that the CuO NPs had an average diameter of 35.76 nm and were shaped like spherical sheets.

The size, shape, and crystalline structure of CuO nanoparticles may be seen in photos captured by a Transmission Electron Microscope (TEM). These images typically show spherical, self-assembled particles with different levels of aggregation and fusion depending on the synthesis and annealing conditions. The result is composed of spherical nanoparticles with a consistent shape and a relatively

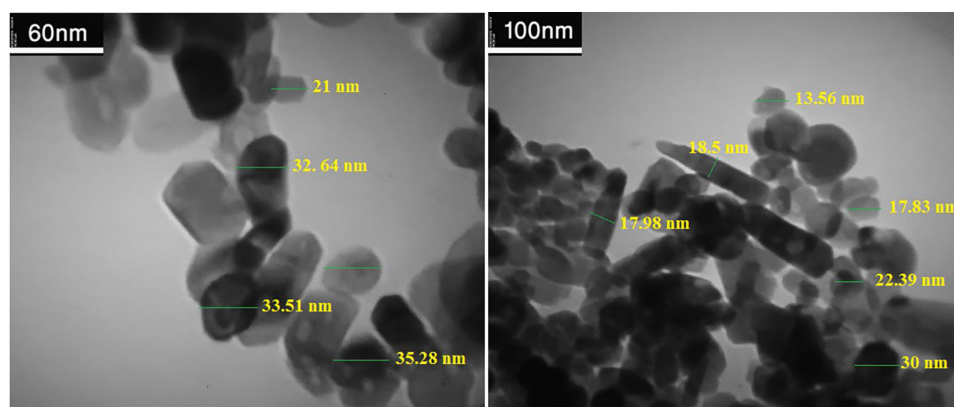


Fig. 5. TEM images of green synthesis CdO NPs (scale = 60 and 100 nm)

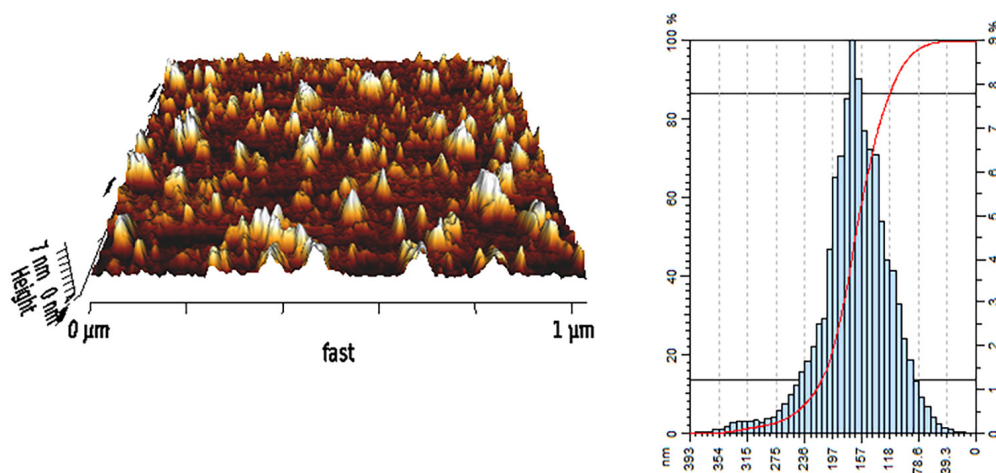


Fig. 6. 3D AFM image and distribution map of CuO NPs granularity accumulation

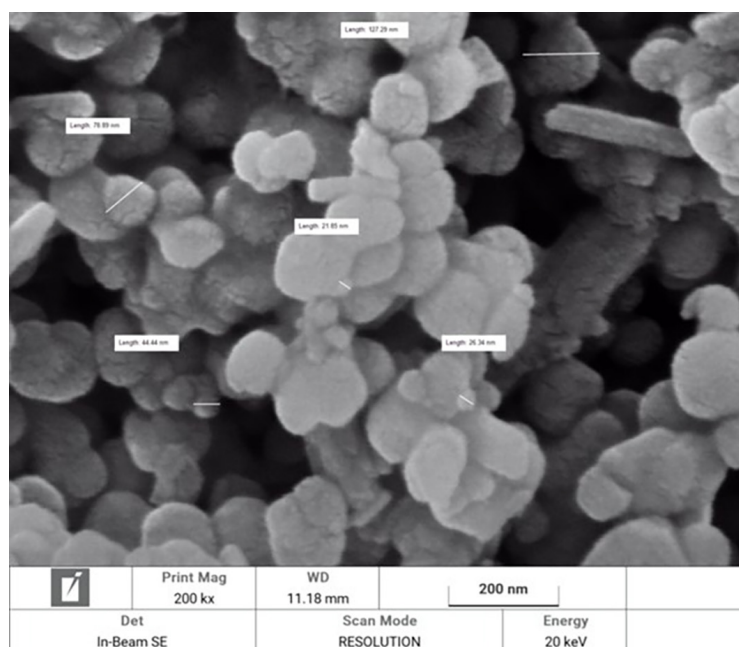


Fig. 7. FE-SEM image of CuO NPs

narrow size distribution from 2 to 40 nm, according to the TEM images in Fig. 8. A tiny proportion of the nanoparticles shown in the micrographs are elongated, whereas the majority are almost spherical. Additionally, they are agglomerated and not widely distributed, with an average particle size of 40 nm, which is in good agreement with the XRD data.

Anticancer activity

Using the MTT test, the cytotoxicity effects of CdO and CuO NPs were investigated against the MCF-7 (Fig. 9) and table 1. Cytotoxicity activity on tumor cells was examined at two concentrations:

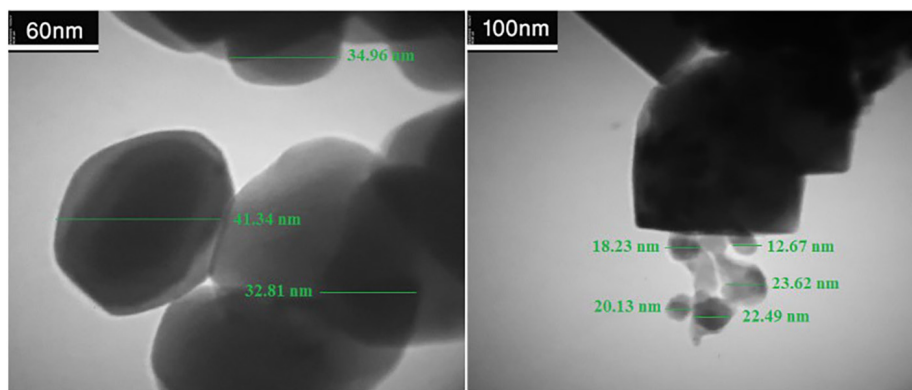


Fig. 8. TEM image of CuO NPs

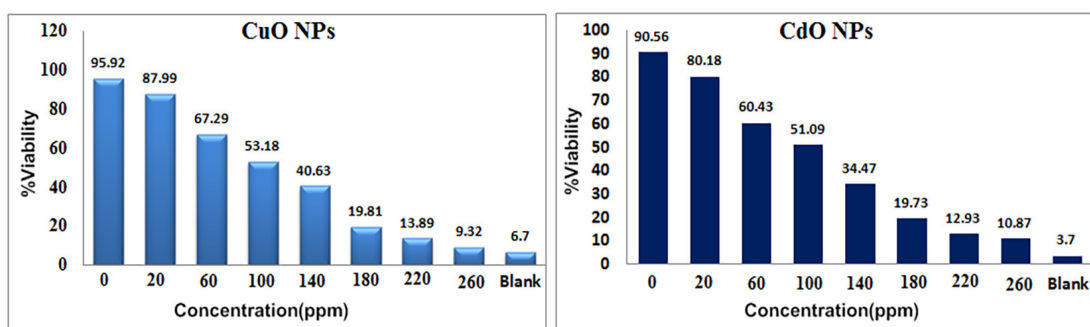


Fig. 9. Anticancer activity of CuO NPs and CdO NPs

normal cells and control cells (50 $\mu\text{g/mL}$ and 100 $\mu\text{g/mL}$). The phytoconstituted CdO and CuO NPs IC 50 values against the MCF-7 cell line were 124.5 $\mu\text{g/mL}$ and 94.6 $\mu\text{g/mL}$, respectively. According to these data, the lowest dosage exhibited good cytotoxic effect. An illustration showing how well biosynthesized copper oxide and cadmium oxide nanoparticles work against MCF-7 (Fig. 9) cells at various. Based on these results, it can be said that CuO NPs have strong inhibitory effect on MCF-7

Table 1. The proportion of cells remaining and percentage of killing on MCF-7 after 24 hours

Concentration (ppm)	CdO NPs (IC 50 =124.5 $\mu\text{g/mL}$)		CuO NPs (IC 50 =94.6 $\mu\text{g/mL}$)	
	Cell Death (%)	Cell Viability (%)	Cell Death (%)	Cell Viability (%)
0	9.44	90.56	4.08	95.92
20	19.82	80.18	12.01	87.99
60	39.57	60.43	32.71	67.29
100	48.91	51.09	46.82	53.18
140	65.53	34.47	59.37	40.63
180	80.27	19.73	80.19	19.81
220	87.07	12.93	86.11	13.89
260	89.13	10.87	90.68	9.32
Blank	96.3	3.7	93.3	6.7

cells, with the percentage of cancer cells killed being higher at the lowest concentration. This is superior than CdO NPs, depending on the nanoparticle concentration.

Conclusions

Green chemistry, often known as environmentally friendly chemistry, is a cost-effective and ecologically safe approach of creating nanoparticle materials. Additionally, the produced material nanoparticle may be reused several times without losing its chemical activity and is distinguished by its chemical stability and lack of anxiety. Excellent in vitro anticancer and apoptotic activity against human breast cancer cells was demonstrated by the effective production of CuO and CdO NPs using cauliflower leaf extracts, which was verified by XRD, AFM, FE-SEM, and TEM.

Compared to CdO NPs, CuO NPs showed more cytotoxic action and apoptosis induction against breast cancer cells. Additional in vivo studies may clarify CuO NPs' potential for use as a therapeutic agent in cancer treatment.

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. CRediT: Farqad Talib Ahmed conceptualization, data curation, investigation, methodology, validation, visualization, writing-review & editing; Marwa Ismail Mubarak data curation, formal analysis, visualization; Hajir Ahmed Mahdi data curation, formal analysis; Ziad T I Alkayar and Abdulqadier Hussien Al khazraji conceptualization, data curation, formal analysis, funding acquisition, resources, supervision, validation, writing-original draft, writing-review & editing.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] Denisa-Maria R., Vasile-Adrian S., Anton F., Denisa F., Alexandru-Mihai G. & Green E.A. Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: A Review of the Principles and Biomedical Applications. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 15397. <https://doi.org/10.3390/ijms242015397>
- [2] Paulina S., Agnieszka F. & Nowak I. Nanotechnology–General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles. *Molecules*. 2023, 28(13), 4932. <https://doi.org/10.3390/molecules28134932>
- [3] Abdulqadier H., Mostefe K., Alaa H. & Sahar H. Removal of Sulfur Compounds from Iraqi Crude Oil Using Γ -Al₂O₃ Nanoparticles. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2024, 38(5), 1241–1250. DOI: 10.4314/bcse.v38i5.4
- [4] Zahrah A. Metal Oxides Nanoparticles: General Structural Description, Chemical, Physical, and Biological Synthesis Methods, Role in Pesticides and Heavy Metal Removal through Wastewater Treatment. *Molecules*. 2023, 28(7), 3086. <https://doi.org/10.3390/molecules28073086>
- [5] Ahmed E., Abdallah M., Abdelwahab M. & Mohamed A. Advances in Green Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles by Marine Algae for Wastewater Treatment by Adsorption and Photocatalysis Techniques. *Catalysts*. 2023, 13, 888. <https://doi.org/10.3390/catal13050888>

- [6] Ismat B., Nosheen N., Munawar I., Shagufta K., Haq N., Shazia N., Yursa S., Kashif J., Misbah S., Sadia A., Fariha R., Mazhar Abbas. Green and eco-friendly synthesis of cobalt-oxide nanoparticle: Characterization and photo-catalytic activity. *Advanced Powder Technology*. 2017. 28, 2035–2043. <https://www.researchgate.net/publication/316988501>
- [7] Alaa Z., Muneer H., & Ahmed N. Green synthesis of cadmium oxide nanoparticles for biomedical applications (antibacterial, and anticancer activities). *Materials Today: Proceedings*. 2021, 45 (6), 5793–5799. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.168>
- [8] Ashutosh D., Renu B., Bhawna P., Ashun H., Saroj A., Davinder S., Anju B. & Vivek Sh. Green Synthesis of Cadmium Oxide Nanoparticles with Various Plant Extracts and their Use as an Anticancer Agent. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2023, 13(1), 1–13. <https://doi.org/10.33263/BRIAC 131.004>
- [9] Yemane T. & Fisseha G. Green and cost-effective biofabrication of copper oxide nanoparticles: Exploring antimicrobial and anticancer applications. *Biotechnology Reports*. 2024, 41, e00828. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2024.e00828>
- [10] Resmi R., Sreekala G., Fathima A. & Beena B. Antibacterial and anticancer activity of biosynthesised CuO nanoparticles. *IET Nanobiotechnol.* 2020, 14(9), 833–838. DOI: 10.1049/iet-nbt.2020.0088
- [11] Dineo M., Mercy C., Mthiyane M., Moganavelli S. & Damian C. Green synthesis and evaluation of the anticancer potency of Ag, CuO, and Ag/CuO nanoparticles synthesized using *Searsia lancea* fruit extract. *Discover Materials*. 2025, 5, 149. <https://doi.org/10.1007/s43939-025-00348-x>
- [12] Rana I., Afraa A., Sumayah I., Salim A., Harraa S., Ruaa H., Majid S., Mustafa K., Uday M., Faizah A., Ghassan M. & Al-Karagoly H. Biosynthesis of copper oxide nanoparticles mediated *Annona muricata* as cytotoxic and apoptosis inducer factor in breast cancer cell lines. *Sci Rep.* 2022, 12, 16165. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20360-y>
- [13] Feyisa W., Abera G., Melkau M., Kassim K., Marcel F., Norbert S. & Negera A. Cytotoxic compounds from the root bark of *Securidac alongipedunculata*. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2022, 36(2), 417–422. <https://dx.doi.org/10.4314/bcse.v36i2.14>
- [14] Jayaraman S., Balakrishnapillai S., Gurunathan P., Sankararajan R. & Ponnusamy S. CdO nanoparticles, c-MWCNT nanoparticles and CdO nanoparticles/c-MWCNT nanocomposite fibres: in vitro assessment of anti-proliferative and apoptotic studies in HeLa cancer cell line. *IET Nanobiotechnol.* 2020, 14(8), 695–700. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2020.0020>

EDN: NOUGOE

УДК 544

Spray Drying Technique for the Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Microparticles

Sergei Y. Lipaikin^a, Aleksei S. Dorokhin^{a, b},
Galina A. Ryltseva^{a, b}, Viktor M. Denisov^{a*},
Tatiana G. Volova^{a, b} and Ekaterina I. Kessler^{a, b}

^a*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*Institute of Biophysics SB RAS,
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”,
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 24.11.2025, received in revised form 25.04.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. In this research, the influence of inlet temperature, drying gas flow rate, polymer solution feed rate, and polymer solution concentration, both individually and in interaction, on the diameter and zeta potential of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) microparticles produced via the spray drying technique was evaluated. It was determined that particle diameter is predominantly influenced by polymer solution concentration. As a result, the optimal parameters for obtaining microparticles with the smallest diameter and satisfactory zeta potentials were found to be: inlet temperature 100 °C, drying gas flow rate 35 m³/h, polymer solution feed rate 7.5 ml/min, and polymer concentration 0.1 %. This study demonstrates the applicability of response surface methodology based on a Box-Behnken design to determine the optimal conditions for obtaining microparticles with desired characteristics.

Keywords: polyhydroxyalkanoates, microparticles, spray drying, Box-Behnken design.

Acknowledgements. The study was funded by State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWES-2026-0006).

The authors would like to express their special thanks to the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» for the equipment provided.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: lipaikinsj@gmail.com

Citation: Lipaikin S. Y., Dorokhin A. S., Ryltseva G. A., Denisov V. M., Volova T. G. and Kessler E. I. Spray Drying Technique for the Fabrication of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Microparticles. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 320–331. EDN: NOUGOE



Использование распылительного высушивания для получения микрочастиц поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерата)

С. Ю. Липайкин^{а, б}, А. С. Дорохин^{а, б}, Г. А. Рыльцева^{а, б},
В. М. Денисов^а, Т. Г. Волова^{а, б}, Е. И. Кessler^{а, б}

^аСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут биофизики СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В работе оценено влияние температуры на входе в распылительную камеру, скорости потока газа-осушителя, скорости подачи раствора полимера, а также концентрации полимера на дзета-потенциал и диаметр микрочастиц поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерата), полученных методом распылительного высушивания. Установлено, что на диаметр частиц преимущественно влияет концентрация раствора полимера. В результате найдены оптимальные параметры для получения микрочастиц с наименьшим диаметром и удовлетворительными дзета-потенциалами: температура на входе в распылительную камеру 100 °С, скорости потока газа-осушителя 35 м³/ч и подачи раствора полимера 7,5 мл/мин, концентрация полимера 0,1 %. Исследование демонстрирует применимость методики поверхности отклика, основанной на плане Бокса-Бенкена, для определения оптимальных условий получения микрочастиц с заданными характеристиками.

Ключевые слова: полигидроксиалканоаты, микрочастицы, распылительное высушивание, план Бокса-Бенкена.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FWES-2026-0006).

Авторы хотели бы выразить особую благодарность Красноярскому региональному центру научно-исследовательского оборудования Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр СО РАН» за предоставленное оборудование.

Цитирование: Липайкин С. Ю., Дорохин А. С., Рыльцева Г. А., Денисов В. М., Волова Т. Г., Кessler Е. И. Использование распылительного высушивания для получения микрочастиц поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерата). Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 320–331. EDN: NOUGOE

Introduction

Biopolymer microparticles are small, spherical particles composed of biodegradable and biocompatible polymers (such as chitosan, alginate, polylactic acid, poly(D, L-lactide-co-glycolide), polycaprolactone, polyhydroxyalkanoates, *etc.*), typically ranging in size from 1 to 1000 micrometers. These promising materials have attracted considerable interest as drug delivery carriers due to their ability to provide controlled and sustained drug release. Microparticles protect the encapsulated drugs from degradation prior to reaching the target site, which improves therapeutic effectiveness [1]. Despite the variety of biopolymers used in the formulation of drug delivery systems, polyhydroxyalkanoates (PHAs) are rightfully regarded as some of the most promising candidates for this purpose. These biopolymers attract attention due to their non-toxicity, biocompatibility, natural origin, and unique physicochemical properties [2].

Biopolymer microparticles can be produced by a wide range of methods, such as electrospray, spray drying, ionotropic gelation, microfluidic techniques, solvent extraction, solvent evaporation, and many others [3–7]. Among the above-mentioned methods, the spray drying method is gaining significant popularity due to its rapidity, cost-effectiveness, and scalability. In the spray drying technique, the polymer is dissolved in a suitable volatile organic solvent, and the resulting solution is then fed into the drying chamber through nozzle using a peristaltic pump. Inside the drying chamber, the sprayed solution interacts with hot drying gas (inert gases, nitrogen, air), causing rapid evaporation of the solvent. Consequently, the dispersed particles, formed as the solvent evaporates, are removed from the chamber using a cyclone [8].

It is well established [9–11] that critical characteristics of microparticles produced via spray drying, such as particle size, zeta potential, surface morphology, yield, *etc.*, are influenced not only by the nature of the polymer used but also by the specific parameters governing the microparticles' formation process [12]. The most important parameters include the polymer concentration in the organic solvent, the inlet temperature of the drying chamber, the drying gas flow rate, and the spraying solution feed rate [13].

Although there is an increasing interest in the application of the spray drying technique for the production of PHA-based microparticles for drug delivery systems [14,15], investigations focusing on the effects of particle formation parameters on their physicochemical properties have received considerably less attention. Several studies [16,17] have provided comprehensive analyses of the factors influencing the physicochemical properties of poly(3-hydroxybutyrate) microparticles, whereas research concerning polyhydroxyalkanoate copolymers, particularly poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), remains limited.

Determination of the optimal conditions for obtaining spray-dried microparticles with desired characteristics requires a comprehensive optimization process. For this purpose, the application of the response surface methodology (RSM), which includes an experimental design procedure, may be used. Among various designs within RSM, the Box-Behnken Design (BBD) has demonstrated considerable efficacy in delineating the quantitative relationships between independent variables and their corresponding responses [18]. Notably, BBD demands a reduced number of experimental runs relative to alternative design strategies, thereby conserving both time and material resources. Furthermore, this design facilitates the fitting of a comprehensive quadratic response surface model encompassing linear, interaction, and quadratic terms, which collectively enhance the capability to identify optimal process conditions and elucidate the interactions among variables [19].

Thus, the objective of the study is to investigate the influence of spray drying parameters on the physicochemical properties of PHBV microparticles and to determine the optimal production conditions for microparticles with desired characteristics.

Materials and Methods

Materials

Microbial PHBV (10 % of 3HV, 490.8 kDa) was synthesized at the laboratory of Biotechnology of new biomaterials of Siberian Federal University in Krasnoyarsk, RF [20]. Dichloromethane (DCM) was purchased from Merck (Germany).

The water used was purified by Arium® Pro Ultrapure water system (Sartorius AG, Germany).

Preparation of microparticles

Spray-dried PHBV microparticles (MPs) were obtained using Büchi Mini Spray Dryer B-290 (BUCHI Laboratory Equipment, Switzerland). To prepare MPs samples, 150 mg of PHBV was dissolved in DCM, and each solution was then spray-dried using argon as the drying gas. The obtained MPs were collected, weighted and kept at -20°C .

Experimental design

To evaluate the relationship between independent variables (factors) and dependent variables (responses), and optimize the production of spray-dried microparticles with desired characteristics, Design Expert® 11.0.3 software (Stat-Ease, USA) was used.

The number of experiments (N) required for the development of BBD is defined as [18]:

$$N = 2k(k - 1) + C_0, \quad (1)$$

where k is the number of factors and C_0 is the number of central points.

The design included 4 independent variables (inlet temperature – X_1 , drying gas flow rate – X_2 , polymer solution feed rate – X_3 , and polymer concentration – X_4) with 3 levels each, and 2 dependent variables (diameter – Y_1 and zeta potential – Y_2) as shown in Table 1. The number of experiments was set as 27 ($C_0 = 3$).

Preliminary experiments were carried out to establish appropriate ranges for the processing variables.

A p -value of < 0.05 was used to determine statistical significance. The adequacy of the model was evaluated using the F-test.

Particle diameter and zeta potential

Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK) was used to determine the particle diameter (average hydrodynamic diameter) and zeta potential (ZP). The microparticles were suspended in deionized water (1 mg/mL) and sonicated at 30 W for 1 minute prior to measurement using Misonix Sonicator S-3000 (USA).

Scanning electron microscopy

The shape and surface morphology of the obtained microparticles were assessed using scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi SU 3500, Japan). The samples were mounted on a specimen stub

Table 1. Independent and dependent variables of Box-Behnken design

Independent variables				
Factor	Symbol	Level		
		-1	0	+1
Inlet temperature, °C	X ₁	80	100	120
Drying gas flow rate, m ³ /h	X ₂	28.0	31.5	35.0
Polymer solution feed rate, ml/min	X ₃	1.5	7.5	13.5
Polymer concentration, %	X ₄	0.10	0.15	0.20
Dependent variables				
Response	Symbol			
Average hydrodynamic diameter, nm	Y ₁			
Zeta potential, mV	Y ₂			

and then sputter-coated with platinum using Leica EM ACE 200 (Germany) to enhance conductivity and facilitate heat dissipation from the polymeric matrix.

Results and Discussion

To evaluate the relationship between process parameters and particle diameter and zeta potential, an experimental design consisting of 27 runs, including 3 center points, was conducted based on the Box-Behnken design with four factors at three levels. The experimental data along with the predicted values are shown in Table 2.

The regression equation for the coded variables is as follows:

$$Y_1 = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2, \quad (2)$$

where b_0 is the intercept of the regression equation, b_i are the linear regression coefficients, and b_{ij} are the coefficients of the pairwise factor interaction.

Particle diameter and morphology

The optimal size of microparticles in drug delivery systems varies depending on the route of administration and delivery system type [21–24]. For inhalation systems, the particle size should range from 1 to 10 μm , which is determined by the phagocytic activity of alveolar macrophages and the necessity of ensuring effective penetration into the lower respiratory tract. For intramuscular administration, the preferred microparticle size is 5–8 μm , while for intranasal delivery, it is approximately 10 μm , which provides effective adhesion to the nasal mucosa and contributes to localized action. Nevertheless, even considering the optimal sizes of polymeric microparticles for various administration routes, the primary objective remains the production of particles with the smallest diameter. This is due to the fact that microparticles in solution tend to aggregate. The surface morphology of microparticles also plays a key role in their interaction with cells. Since microparticles in delivery systems come into direct contact with cell membranes, surface characteristics can significantly affect the adhesive ability of cells [2,25,26].

Table 2. Experimental and predicted response values

Sample	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y ₁ Exp	Y ₁ Pred	Y ₂ Exp	Y ₂ Pred
MPs1	1	0	1	0	2312	2436	-35,9	—
MPs2	1	0	0	-1	1724	1639	-33,8	—
MPs3	0	0	-1	-1	1543	1644	-34,9	—
MPs4	-1	1	0	0	2531	2706	-37,3	—
MPs5	0	0	0	0	2985	2973	-37,2	—
MPs6	-1	0	-1	0	2831	2695	-36,2	—
MPs7	1	-1	0	0	3051	2861	-36,3	—
MPs8	0	1	0	-1	1350	1442	-35,1	—
MPs9	0	1	-1	0	2340	2238	-35,9	—
MPs10	0	0	-1	1	4331	4333	-34,7	—
MPs11	1	0	0	1	4100	4329	-34,7	—
MPs12	-1	0	0	1	4664	4588	-31,6	—
MPs13	0	1	0	1	4242	4131	-32,8	—
MPs14	0	-1	0	1	4422	4546	-33,4	—
MPs15	0	0	0	0	3043	2973	-35,4	—
MPs16	-1	0	0	-1	1848	1899	-32,4	—
MPs17	0	-1	-1	0	2400	2653	-33,8	—
MPs18	0	0	1	1	4510	4333	-36,2	—
MPs19	-1	0	1	0	2700	2695	-36,0	—
MPs20	0	1	1	0	2300	2238	-35,5	—
MPs21	0	0	0	0	2894	2973	-34,3	—
MPs22	0	-1	0	-1	2066	1857	-32,6	—
MPs23	1	1	0	0	2020	2021	-31,2	—
MPs24	-1	-1	0	0	2712	2696	-34,9	—
MPs25	0	0	1	-1	1600	1644	-32,4	—
MPs26	1	0	-1	0	2522	2436	-34,9	—
MPs27	0	-1	1	0	2622	2653	-35,7	—

*Exp – experimental; Pred – predicted

The average hydrodynamic diameter of all the obtained microparticles was in the range of 1350 nm to 4664 nm. Such sizes are typical for spray-dried polymeric PHA microparticles [27,28].

According to analysis of variance it was found that the intercept of the regression equation (b_0), the linear coefficients (b_1 , b_2 , and b_4), as well as their interactions (b_{12} , b_{11} , b_{22} , b_{33} , b_{44}), are regarded statistically significant. Thus, the final regression equation for MPs' diameter is written in terms of coded factors as:

$$Y_1 = 2973.3 - 129.7X_1 - 207.5X_2 + 1344.8X_4 - 212.5X_1X_2 - 141.3X_1^2 - 261.1X_2^2 - 266.8X_3^2 + 281.9X_4^2. \quad (3)$$

Equation 4 demonstrates that particle size is predominantly influenced by polymer solution concentration (X_4 , $p < 0.0001$). Specifically, maintaining X_4 at low level (-1) results in a reduction

of the mean MPs diameter by 1344.8 nm. The effect of polymer concentration on particle diameter may be attributed to the increased viscosity of the solution, which, during the spray drying process, leads to a larger droplet formation and consequently to an increase in resulting particle size [29]. The inlet temperature (X_1 , $p = 0.0068$) negatively affects particle diameter: the higher temperature is set, the smaller particles are formed. However, the opposite effect of inlet temperature is usually noted: as the temperature increases, solvent evaporation occurs more intensively and a drop saturated with polymer, losing moisture, forms a larger microparticle [30]. Nonetheless, in [31,32] a reduction in particle size during spray drying was observed with increasing inlet temperature within a comparable temperature range (this might be due to other non-studied process variables or specific interactions affecting spraying process rather than the inlet temperature effect alone). The drying gas flow rate (X_2 , $p = 0.0001$) also had a negative effect on particle diameter; flow rate increases the drying gas velocity and centrifugal forces, improving drying efficiency and reducing the initial droplet diameter. This reduction in droplet diameter is the key factor driving the decrease in particle size [33].

Fig. 1 shows a response surface plot for the interaction X_1X_2 (X_4 is at medium level): smaller particles can be obtained if both of the parameters are at high levels or at low levels. This conclusion is quite predictable, since the coefficient b_{12} is negative for both cases.

Fig. 2 depicts the morphology of some representative formulations to show the effect of studied parameters on particle size and shape.

SEM images reveal that increasing the concentration of the polymer solution increases the particle diameter and changes the particle surface morphology (MPs of defective structures are observed).

Therefore, the optimal parameters for obtaining microparticles with the smallest diameter (1350 nm) correspond to those of sample MPs8 (X_1 –100 °C, X_2 –35 m³/h, X_3 –7.5 ml/min, X_4 –0.1 %).

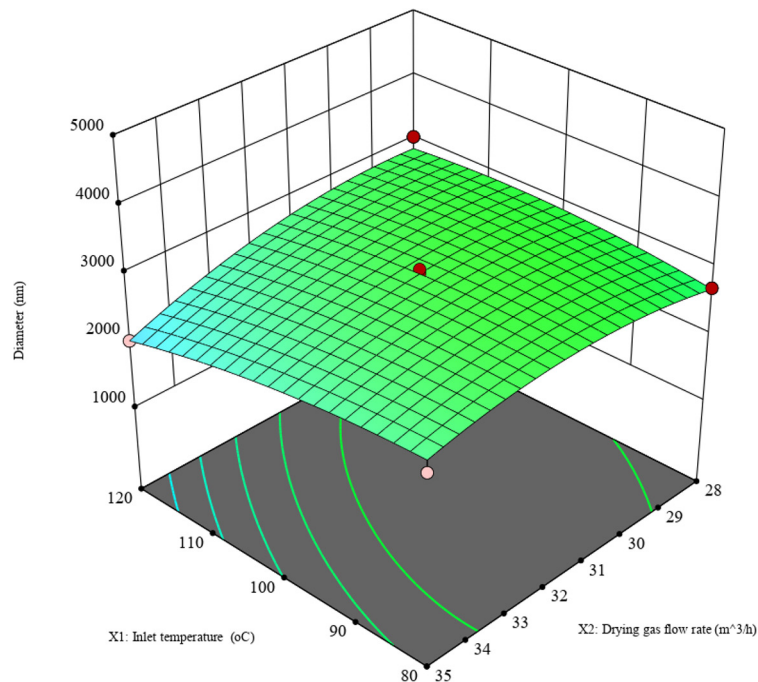


Fig. 1. Response surface plot showing the effects of two parameters on the particle diameter

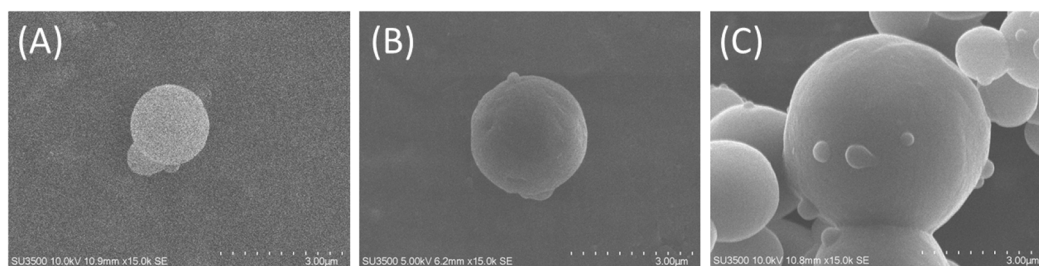


Fig. 2. SEM images of the obtained microparticles: (A) MPs8. (B) MPs4. (C) MPs12

Particle zeta potential

Zeta potential is the difference in the potential between the bulk dispersion medium and the stationary liquid layer surrounding the particle surface. It serves as an indicator of the particle's surface charge, directly influencing colloidal stability and the tendency for aggregation; particles exhibiting higher absolute ZP values generally demonstrate enhanced dispersion stability [34].

The measured zeta potential values, ranging from -37.3 mV (MPs4) to -31.2 mV (MPs23), indicate a moderate aggregative stability of the obtained microparticles [35]. Polyhydroxyalkanoate microparticles typically have negative surface charge due to the presence of terminal carboxyl groups on their surface (which deprotonate in aqueous environments). This negative surface charge results in a negative zeta potential [36,37].

It was found that the traditional regression models (linear, $p = 0.4684$; quadratic, $p = 0.6210$; cubic, $p = 0.7544$) have p -values significantly exceeding 0.05, as well as Fisher's F-test statistics exceeding the critical values, indicating the inadequacy of these models. The findings indicate that the studied independent variables do not affect ZP or have a more complex influence on its value and may potentially be described by more advanced models.

According to studies on similar topics [38,39], the primary factors influencing zeta potential include the presence of surfactants, the ratios of polymer mixtures in the spraying solution (in this research, the solution to be dried consisted only of PHBV and DCM), and the ionic strength of the MPs' dispersion medium (in the current work, ZP was measured in deionized water).

Overall, since the absolute zeta potential values of all obtained microparticles exceed 30 mV, and the range between the highest and lowest values is only 6.1 mV, further optimization of this parameter is not required. From the perspective of ZP values, all studied systems can be regarded as moderately stable against aggregation.

Conclusion

In this research, the influence of spray drying parameters on the physicochemical properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) microparticles was evaluated. The optimal conditions for obtaining microparticles with the lowest diameter were determined. In the future, based on the data obtained, it will be possible to justify the selection of micronization parameters for preparing drug-loaded PHBV-based microparticles using spray drying technique.

Author Contributions

All authors contributed to the study conception and design. Conceptualization: Sergei Lipaikin, Ekaterina Kessler; methodology: Sergei Lipaikin, Viktor Denisov; formal analysis and investigation: Sergei Lipaikin; writing – original draft preparation: Sergei Lipaikin, Aleksei Dorokhin, Galina Ryltseva; writing – review and editing: Sergei Lipaikin, Aleksei Dorokhin; funding acquisition: Tatiana Volova; resources: Tatiana Volova, Ekaterina Kessler; supervision: Tatiana Volova, Viktor Denisov, Ekaterina Kessler. All authors read and approved the final manuscript.

References

- [1] da Silva R. Y. P., de Menezes D. L. B., Oliveira V. da S., Converti A. and de Lima Á. A. N. Microparticles in the Development and Improvement of Pharmaceutical Formulations: An Analysis of In Vitro and In Vivo Studies. *International Journal of Molecular Sciences* 2023. Vol. 24(6), P. 5441.
- [2] Ryltseva G. A., Dudaev A. E., Lipaikin S. Y., Ghorabe F. D. E., Menzyanova N. G., Ulasevich S. A., Skorb E. V., Volova T. G. and Shishatskaya E. I. The Interactions Between Polyhydroxyalkanoates and Cells Involved in the Process of Tissue Damage Repair. *Journal of Polymers and the Environment* 2025. Vol. 33(4), P. 1984–2000.
- [3] Singh A., Kumar Sharma P. and Malviya R. Sustained Drug Delivery Using Mucoadhesive Microspheres: The Basic Concept, Preparation Methods and Recent Patents. *Recent Patents on Nanomedicine* 2012. Vol. 2(1), P. 62–77.
- [4] Koukaras E. N., Papadimitriou S. A., Bikiaris D. N. and Froudakis G. E., Insight on the Formation of Chitosan Nanoparticles through Ionotropic Gelation with Tripolyphosphate. *Molecular Pharmaceutics* 2012. Vol. 9(10), P. 2856–2862.
- [5] Patole V. C. and Pandit A. P. Mesalamine-Loaded Alginate Microspheres Filled in Enteric Coated HPMC Capsules for Local Treatment of Ulcerative Colitis: In Vitro and in Vivo Characterization. *Journal of Pharmaceutical Investigation* 2018. Vol. 48(3), P. 257–267.
- [6] Dorokhin A., Lipaikin S., Ryltseva G., Shabanov A., Sapozhnikova K., Volova T., Kachin S. and Shishatskaya E. Effect of Surfactants and Polymer Composition on the Characteristics of Polyhydroxyalkanoate Nanoparticles. *ADMET and DMPK* 2025. Vol. 13(3), P. 2723.
- [7] Lipaikin S. Y., Dorokhin A. S., Ryltseva G. A., Oberenko A. V., Shabanov A. V., Volova T. G. and Shishatskaya E. I. Investigation of Drug Release Kinetics from Biodegradable Polyhydroxyalkanoate Microparticles. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2025. Vol. 138, P. 2311–2327.
- [8] Łętocha A., Miastkowska M. and Sikora E. Preparation and Characteristics of Alginate Microparticles for Food, Pharmaceutical and Cosmetic Applications. *Polymers* 2022. Vol. 14(18), P. 3834.
- [9] Li T., Wan B., Jog R., Costa A. and Burgess D. J. Pectin Microparticles for Peptide Delivery: Optimization of Spray Drying Processing. *International Journal of Pharmaceutics* 2022. Vol. 613, P. 121384.
- [10] Klein T., Longhini R., Bruschi M. L. and de Mello J. C. P. Microparticles Containing Guaraná Extract Obtained by Spray-Drying Technique: Development and Characterization. *Revista Brasileira de Farmacognosia* 2015. Vol. 25(3), P. 292–300.
- [11] Rattes A. L. R. and Oliveira W. P. Spray Drying Conditions and Encapsulating Composition Effects on Formation and Properties of Sodium Diclofenac Microparticles *Powder Technology* 2007. Vol. 171(1), P. 7–14.

- [12] Li X., Anton, N., Arpagaus C., Belleiteix F. and Vandamme T.F. Nanoparticles by Spray Drying Using Innovative New Technology: The Büchi Nano Spray Dryer B-90. *Journal of Controlled Release* 2010/ Vol. 147(2), P. 304–310.
- [13] Nguyen P. T. N., Nguyen H.T. A., Hoang Q.B., Nguyen T.D. P., Nguyen T. Van and Mai H.C. Influence of Spray Drying Parameters on the Physicochemical Characteristics of Microencapsulated Orange (*Citrus Sinensis* L.) Essential Oil. *Materials Today: Proceedings* 2022. Vol. 60, P. 2026–2033.
- [14] Shershneva A., Murueva A., Nikolaeva E., Shishatskaya E. and Volova T. Novel Spray-Dried PHA Microparticles for Antitumor Drug Release. *Drying Technology* 2018. Vol. 36(11), P. 1387–1398.
- [15] Murueva A. V., Shershneva A.M., Shishatskaya E.I. and Volova T.G. Characteristics of Microparticles Based on Resorbable Polyhydroxyalkanoates Loaded with Antibacterial and Cytostatic Drugs. *International Journal of Molecular Sciences* 2023. Vol. 24(19), P. 14983.
- [16] Zernov A. L., Bonartsev A.P., Yakovlev S.G., Myshkina V.L., Makhina T.K., Parshina E. S., Kharitonova E. P., Bonartseva G. A. and Shaitan K. V. Low Molecular Weight Poly(3-Hydroxybutyrate) Microparticles Synthesized by Piezoelectric Spray Drying for the Sustained Release of Paclitaxel. *Nanotechnologies in Russia* 2017. Vol. 12(3–4), P. 218–225.
- [17] Shershneva A. and Shishatskaya E. Construction of Microparticles Based on Resorbable Polymers Bioplastotan Using Spray Drying Method. *Journal of Siberian Federal University. Biology* 2 2014. Vol. 7, P. 195–208.
- [18] Ferreira S. L. C., Bruns R.E., Ferreira H.S., Matos G.D., David J.M., Brandão G.C., da Silva E. G. P., Portugal L.A., dos Reis P.S., Souza A. S. and dos Santos W.N.L. Box-Behnken Design: An Alternative for the Optimization of Analytical Methods. *Analytica Chimica Acta* 2007. Vol. 597(2), P. 179–186.
- [19] Bakeeva R. F., Garmonov S. Yu., Karimullina A.A. and Sopin V.F. Using the Response Surface Method for the Spectrophotometric Determination of 4-Aminophenol in Drugs. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki* 2022. Vol. 164(3), P. 367–377.
- [20] Патент 2439143 RU Волова Т.Г., Шишацкая Е.И. Штамм бактерий VKPM В-10646–продуцент полигидроксиканоатов и способ их получения. Оpubл. 10.01.2012. [Patent 2439143 RU Volova T.G., Shishatskaya E.I. Bacterial Strain VKPM B-10646–A Producer of Polyhydroxyalkanoates and a Method of Their Production. Publ. Date 10.01.2012.]
- [21] Saladini B., Bigucci F., Cerchiara T., Gallucci M.C. and Luppi B. Microparticles Based on Chitosan/Pectin Polyelectrolyte Complexes for Nasal Delivery of Tacrine Hydrochloride. *Drug Delivery and Translational Research* 2013. Vol. 3(1), P. 33–41.
- [22] Lagreca E., Onesto V., Di Natale C., La Manna S., Netti P.A. and Vecchione R. Recent Advances in the Formulation of PLGA Microparticles for Controlled Drug Delivery. *Progress in Biomaterials* 2020. Vol. 9(4), P. 153–174
- [23] Hirota K., Hasegawa T., Hinata H., Ito F., Inagawa H., Kochi C., Soma G.-I., Makino K. and Terada H. Optimum Conditions for Efficient Phagocytosis of Rifampicin-Loaded PLGA Microspheres by Alveolar Macrophages. *Journal of Controlled Release* 2007. Vol. 119(1), P. 69–76.
- [24] Rodrigues S., da Costa A., Flórez-Fernández N., Torres M., Faleiro M., Buttini F. and Grenha A. Inhalable Spray-Dried Chondroitin Sulphate Microparticles: Effect of Different Solvents on Particle Properties and Drug Activity. *Polymers* 2020. Vol. 12(2), P. 425.

- [25] Majhy B., Priyadarshini P. and Sen A.K. Effect of Surface Energy and Roughness on Cell Adhesion and Growth – Facile Surface Modification for Enhanced Cell Culture. *RSC Advances* 2021. Vol. 11(25), P. 15467–15476.
- [26] Casillo S. M., Peredo A.P., Perry S.J., Chung H.H. and Gaborski T.R. Membrane Pore Spacing Can Modulate Endothelial Cell–Substrate and Cell–Cell Interactions. *ACS Biomaterials Science & Engineering* 2017. Vol. 3(3), P. 243–248.
- [27] Lipaikin S., Dorokhin A., Ryltseva G., Oberenko A., Kiselev E., Shabanov A., Volova T. and Shishatskaya E. Spray-Dried Cyclophosphamide-Loaded Polyhydroxyalkanoate Microparticles: Design and Characterization. *ADMET and DMPK* 2024. Vol. 12(6), P. 925–942.
- [28] Murueva A. V. and Shershneva A. I. Production of Resorbable Microparticles Loaded with a Cytostatic Drug Using the Spray-Drying Method and Investigation of Their Properties,” *Journal of Siberian Federal University. Biology* 2016. Vol. 9(1), P. 75–87.
- [29] Maurya D. P., Sultana Y., Aqil Mohd. and Ali A. Formulation and Optimization of Rifampicin Microparticles by Box-Behnken Statistical Design. *Pharmaceutical Development and Technology* 2012. Vol. 17(6), P. 687–696.
- [30] Aggez O., Rajagopalan N., Dam-Johansen K. and Kiil S. Spray Drying of Polymer Dispersions for Redispersible Powder Coatings: Effects of Stabilization Mechanisms and Process Conditions. *Progress in Organic Coatings* 2024. Vol. 197, P. 108769.
- [31] Tao Y., Tang Z., Huang Q., Xu X., Cheng X., Zhang G., Jing X., Li X., Liang J., Granato D. and Sun Y. Effects of Spray Drying Temperature on Physicochemical Properties of Grape Seed Oil Microcapsules and the Encapsulation Efficiency of Pterostilbene. *LWT* 2024. Vol. 193, P. 115779.
- [32] Kori A. H., Mahesar S.A., Khaskheli A.R., Sherazi S.T. H., Laghari Z.H., Panhwar T. and Otho A.A. Effect of Wall Material and Inlet Drying Temperature on Microencapsulation and Oxidative Stability of Pomegranate Seed Oil Using Spray Drying. *Journal of Oleo Science* 2022. Vol. 71(1), P. 31–41.
- [33] Zhang T. and Youan B.-B. C. Analysis of Process Parameters Affecting Spray-Dried Oily Core Nanocapsules Using Factorial Design. *AAPS PharmSciTech* 2010. Vol. 11(3), P. 1422–1431.
- [34] Lipaikin S. Y., Yaremenko I. A., Terent'ev A. O., Volova T. G. and Shishatskaya E. I. Development of Biodegradable Delivery Systems Containing Novel 1,2,4-Trioxolane Based on Bacterial Polyhydroxyalkanoates. *Advances in Polymer Technology* 2022. Vol. 2022, P. 1–14.
- [35] Shershneva A. M., Murueva A. V., Shishatskaya E. I. and Volova T. G. Study of Electrokinetic Potential of Drug Micro-Carriers Prepared from Resorbable Polymers Bioplastotan. *Biophysics* 2014. Vol. 59(4), P. 561–567.
- [36] Maia J. L., Santana M.H. A. and Ré M.I. The Effect of Some Processing Conditions on the Characteristics of Biodegradable Microspheres Obtained by an Emulsion Solvent Evaporation Process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2004. Vol. 21(1), P. 01–12.
- [37] Cao J., Choi J.-S., Oshi M. A., Lee J., Hasan N., Kim J. and Yoo J.-W. Development of PLGA Micro- and Nanorods with High Capacity of Surface Ligand Conjugation for Enhanced Targeted Delivery. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* 2019. Vol. 14(1), P. 86–94.
- [38] Munir M., Kett V.L., Dunne N.J. and McCarthy H.O. Development of a Spray-Dried Formulation of Peptide-DNA Nanoparticles into a Dry Powder for Pulmonary Delivery Using Factorial Design. *Pharmaceutical Research* 2022. Vol. 39(6), P. 1215–1232.

[39] Baldim I., Rosa D. M., Souza C. R. F., Da Ana R., Durazzo A., Lucarini M., Santini A., Souto, E. B. and Oliveira W. P. Factors Affecting the Retention Efficiency and Physicochemical Properties of Spray Dried Lipid Nanoparticles Loaded with *Lippia Sidoides* Essential Oil. *Biomolecules* 2020. Vol. 10(5), P. 693.

EDN: MMBCAG

УДК 547.794.3: 547.914.4:548.737

Synthesis of Allobetulin 3-Thiosemicarbazone and its Heterocyclization to Allobetulin 1,2,3-Thiadiazole

Vladimir A. Levdansky, Alexander V. Levdansky*

*Institute of Chemistry and Chemical Technology
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 12.03.2026, received in revised form 04.04.2026, accepted 21.05.2026

Abstract. The condensation of allobetulon with thiosemicarbazide in an ethanol medium leading to the production of allobetulin 3-thiosemicarbazone and its subsequent heterocyclization into allobetulin 1,2,3-thiadiazole was studied for the first time. The structure of allobetulin 3-thiosemicarbazone and allobetulin 1,2,3-thiadiazole was confirmed using FTIR and NMR spectroscopy, and the composition was determined by elemental analysis. It has been shown that allobetulin 1,2,3-thiadiazole, synthesized from allobetulin 3-thiosemicarbazone, is identical in its physico-chemical characteristics to the compound obtained by the known method from allobetulin 3-semicarbazone.

Keywords: allobetulon, thiosemicarbazide, allobetulin 3-thiosemicarbazone, Hurd-Mori reaction, allobetulin 1,2,3-thiadiazole.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2026–0010 for ICCT SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS”

Citation: Levdansky V.A., Levdansky A.V. Synthesis of Allobetulin 3-Thiosemicarbazone and its Heterocyclization to Allobetulin 1,2,3-Thiadiazole. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 332–339. EDN: MMBCAG



Синтез 3-тиосемикарбазона аллобетулина и его гетероциклизация в 1,2,3-тиадиазол аллобетулина

В. А. Левданский, А. В. Левданский

Институт химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В настоящей работе впервые изучена конденсация аллобетулона с тиосемикарбазидом в среде этанола с получением 3-тиосемикарбазона аллобетулина и последующая его гетероциклизация в 1,2,3-тиадиазол аллобетулина. Строение 3-тиосемикарбазона аллобетулина и 1,2,3-тиадиазола аллобетулина установлено с использованием ИК и ЯМР спектроскопии, а состав – элементным анализом. Показано, что 1,2,3-тиадиазол аллобетулина, синтезированный из 3-тиосемикарбазона аллобетулина, по своим физико-химическим характеристикам идентичен соединению, полученному известным способом из 3-семикарбазона аллобетулина.

Ключевые слова: аллобетулон, тиосемикарбазид, 3-тиосемикарбазон аллобетулина, реакция Харда-Моури, 1,2,3-тиадиазол аллобетулина.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН проект FWES-2026–0010 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Левданский В. А., Левданский А. В. Синтез 3-тиосемикарбазона аллобетулина и его гетероциклизация в 1,2,3-тиадиазол аллобетулина. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 332–339. EDN: MMBCAG

Введение

Химические трансформации доступных и легко выделяемых в чистом виде природных соединений с целью поиска биологически активных веществ, в частности лекарственных препаратов, стали основой самостоятельного научного направления биоорганической и синтетической органической химии. Анализ литературы позволяет судить о том, что наибольшее внимание привлекают природные соединения, о биологической активности которых имеются достоверные данные. Ярким примером таких соединений является тритерпеноид бетулин, содержащийся в значительных количествах (до 30 %) в наружном слое коры берёзы – бересте. Бетулин привлекает огромное внимание химиков и фармакологов из-за широкого спектра биологической активности: антираhitной, ранозаживляющей, гипохолестеринемической, желчегонной, противовоспалительной, гепатопротекторной, противоопухолевой, анти-ВИЧ [1, 2].

При действии кислотных катализаторов бетулин перегруппировывается по Вагнеру-Меервейну в аллобетулин. Методы превращения бетулина в аллобетулин в присутствии кислот подробно описаны в обзорной статье [3]. Установлено, что производные аллобетулина обладают противовоспалительной, противоязвенной, противовирусной, иммунорегуляторной и антирако-

вой активностями [4]. Широкий спектр биологической активности аллобетулина подтверждает целесообразность проведения различных его трансформаций.

Известно, что тиадиазольный гетероцикл входит в структуру цефалоспориновых антибиотиков [5, 6]. Соединения, содержащие 1,2,3-тиадиазольный фрагмент, обладают разнообразной биологической активностью, среди них обнаружены высокоактивный дефолиант хлопчатника и иммуномодулятор растений [6]. Использование реакции Харда-Моури для синтеза 1,2,3-тиадиазолов на основе тритерпеноидов исследовано на примере метилового эфира бетулоновой кислоты [6], А-нор производного аллобетулина [5], аллобетулина [7, 8] и 24-нор-аллобетулина [9].

В работах [5–9] тритерпеновые производные 1,2,3-тиадиазола были получены по реакции Харда-Моури с использованием гидрохлорида семикарбазида. В продолжение работы по синтезу 1,2,3-тиадиазолов аллобетулина изучено получение 3-тиосемикарбазона аллобетулина и его циклизация в 1,2,3-тиадиазол аллобетулина.

Экспериментальная часть

Исходный бетулин был получен из бересты – наружного слоя коры берёзы (*Betula pendula* Roth) по методике [10]. Аллобетулон был получен в две стадии. Первая стадия – получение аллобетулина по методике [11]. Вторая – окисление аллобетулина реактивом Джонса в ацетоне по методике [12].

Синтез 3-тиосемикарбазона аллобетулина

В круглодонную колбу объёмом 100 мл, снабжённую обратным холодильником, заливали 35 мл этилового спирта, затем добавляли 1.10 г (2.5 ммоль) аллобетулона и 3.64 г (4.0 ммоль) тиосемикарбазида. Смесь перемешивали при кипячении 6 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Реакционную массу охлаждали и выливали в 150–200 мл холодной воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой, высушивали при комнатной температуре и перекристаллизовали из этилового спирта. Выход 0.91 г (73.0 %). Вещество белого цвета. Т.разл. 233–235 °С. ИК-спектр: (KBr, ν , см^{-1}) 3440, 3260, 2920, 2851, 1736, 1704, 1588, 1464, 1385, 1375, 1261, 1200, 1175, 1074, 947, 767. ЯМР ^1H спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.82, 0.92, 0.93, 0.95, 1.02, 1.08, 1.17 (21H, s, 7CH_3), 1.10–2.43 (24H, m, CH, CH_2), 3.47 (1H, d, $J=7.8$, H-28), 3.55 (1H, s, H-19), 3.80 (1H, d, $J=7.8$, H-28), 6.30 и 7.21 (2H, NH_2), 8.66 (1H, NH). ЯМР ^{13}C спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.41, 15.61, 16.07, 19.57, 19.95, 21.43, 23.31, 24.54, 26.24, 26.40, 28.45, 28.79, 29.67, 32.71, 33.32, 34.23, 36.27, 36.74, 37.08, 38.68, 40.62, 40.79, 41.47, 41.76, 46.79, 50.42, 55.21, 71.25 (C-28), 87.92 (C-19), 162.61 (C-3), 179.23 (C=S). Найдено, %: C 72.13; H 9.28; N 7.85; S 6.03. $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{OS}$. Вычислено, %: C 72.51; H 9.94; N 8.19; S 6.24.

Синтез 1,2,3-тиадиазола аллобетулина

В конической колбе объёмом 100 мл растворяли 0,51 г (1 ммоль) 3-тиосемикарбазона аллобетулина в 25 мл безводного хлористого метилена. К полученному раствору при перемешивании добавляли одной порцией 1.5 мл свежеперегнанного тионилхлорида. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре 6 ч, оставляли на ночь, затем добавляли 25 мл воды, 25 мл хлористого метилена и промывали 10 %-ым раствором карбоната натрия (3×40 мл) и водой (3×40 мл). Промытый раствор хлористого метилена сушили над безводным сульфатом магния и упаривали в вакууме на ротационном испарителе. Сухой остаток раство-

ряли в бензоле и хроматографировали на оксиде алюминия, элюируя бензолом. Выход 0.36 г (75.0 %). Вещество светло-коричневого цвета. Т.пл. 270–272 °С. ИК-спектр: (KBr, ν , см^{-1}) 2943, 2860, 1727, 1679, 1518, 1450, 1384, 1361, 1251, 1140, 1033, 1011, 965, 946, 930, 900, 836. ЯМР ^1H спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.84, 0.86, 0.96, 0.97, 1.07, 1.42, 1.53 (21H, s, 7CH_3), 1.00–2.20 (20H, m, CH_2 , CH), 2.36 (1H, d, $J=16.7$, H-1), 3.25 (1H, d, $J=16.4$, H-1), 3.49 (1H, d, $J=7.8$, H-28), 3.58 (1H, s, H-19), 3.82 (1H, d, $J=7.6$, H-28). ЯМР ^{13}C спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 13.47, 15.41, 16.43, 19.21, 21.60, 23.53, 24.56, 26.21, 26.35, 26.51, 28.80, 31.26, 32.71, 32.90, 34.24, 36.29, 36.33, 36.73, 37.68, 38.78, 40.78, 40.83, 41.52, 46.77, 49.56, 52.75, 71.26 (C-28), 87.94 (C-19), 145.43 (C-2), 165.62 (C-3). Найдено, %: C 74.38; H 9.30; N 5.57; S 6.33. $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 74.69; H 9.54; N 5.81; S 6.64.

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Flash EATM-1112 (Thermo Quest Italia). Т.пл. измеряли на приборе Electrothermal A9100 (Electrothermal Engineering Ltd., Великобритания). ТСХ-анализ проводили на пластинках Silufol (Chemapol, Чехия), используя систему растворителей хлороформ–метанол, 20:1. Вещество обнаруживали 20 % раствором фосфорновольфрамовой кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 100–200 °С в течение 2–3 мин, а также в парах йода.

ИК-спектры записывали на Фурье ИК-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в области длин волн 400–4000 см^{-1} в таблетках KBr (3 мг образца / 300 мг KBr). Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS (версия 5.5).

ЯМР-спектры регистрировали в среде CDCl_3 при температуре 25 °С на спектрометре Bruker Avance III 600 МГц (Bruker, Германия) с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

Результаты и обсуждение

В работах [5–7, 9] синтез 1,2,3-тиадиазолов тритерпеноидов осуществляется в две стадии. Первая стадия – конденсация тритерпеноида с гидрохлоридом семикарбазида с получением семикарбазона тритерпеноида протекает в водно-спиртовой среде в присутствии ацетата натрия. Вторая стадия – гетероциклизация полученного семикарбазона тритерпеноида протекает в среде хлористого метилена в присутствии тионилхлорида и приводит к получению 1,2,3-тиадиазола тритерпеноида.

Отличие от известных способов нами впервые предложено на первой стадии вместо гидрохлорида семикарбазида использовать тиосемикарбазид. Конденсация аллобетулона с тиосемикарбазидом гладко протекает в этаноле с получением 3-тиосемикарбазона аллобетулина, который при обработке тионилхлоридом в хлористом метиле (реакция Харда-Моури) превращается в 1,2,3-тиадиазол аллобетулина (рис. 1).

Замена гидрохлорида семикарбазида тиосемикарбазидом позволяет исключить добавления в реакционную среду водного раствора ацетата натрия, что положительно сказывается на протекании данной реакции конденсации.

Состав 3-тиосемикарбазона аллобетулина подтверждён элементным анализом, а строение – сравнением полученных данных ИК- и ЯМР-спектроскопии с литературными данными для близких по строению соединений.

ИК- и ЯМР-спектры 1,2,3-тиадиазола аллобетулина, полученного с использованием тиосемикарбазида, идентичны спектрам данного соединения, полученного с использованием

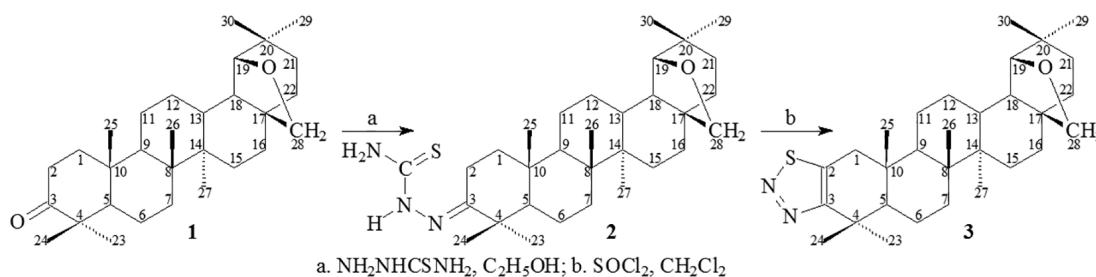
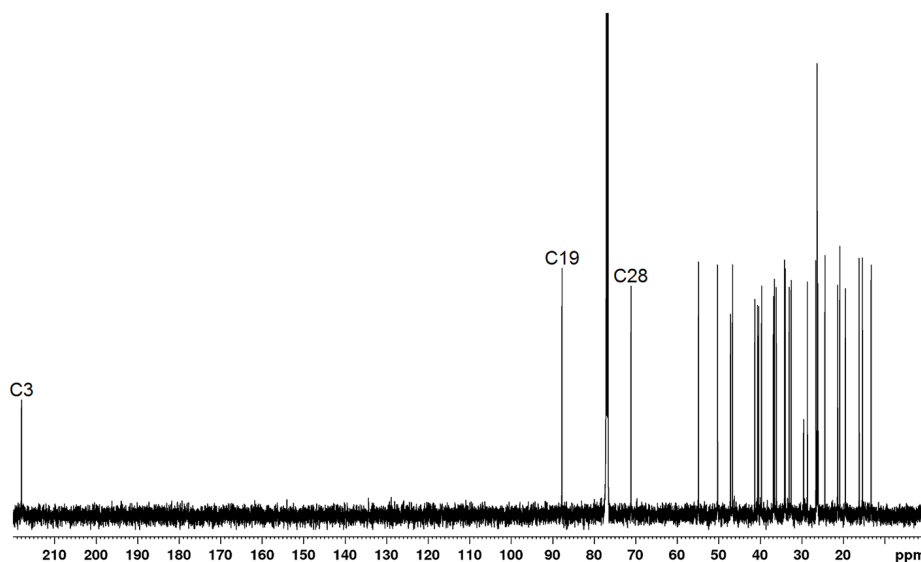


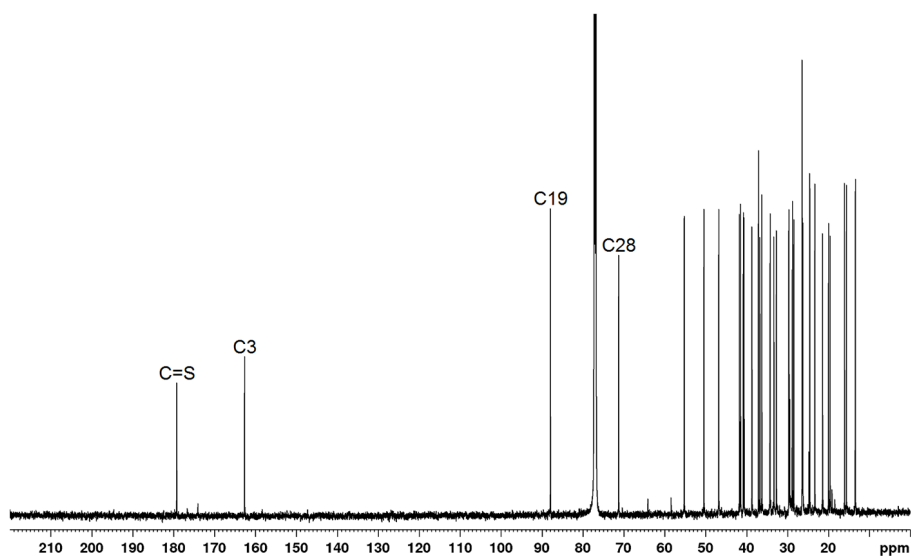
Рис. 1. Схема синтеза 1,2,3-тиадиазола аллобетулина

Fig. 1. Scheme of synthesis of 1,2,3-thiadiazole allobetulin

гидрохлорида семикарбазида в работах [7, 8]. В работе [6], посвященной синтезу 1,2,3-тиадиазолов на основе цикlopentanонпимаровой кислоты и метилового эфира бетулоновой кислоты, показано, что в спектре ^1H ЯМР 3-семикарбазона метилового эфира бетулоновой кислоты протоны групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$ наблюдаются в виде мультиплета или уширенного сигнала (δ 7.10–7.16, 8.40–8.48 и 8.60 м.д.). В ^1H ЯМР-спектре полученного нами 3-тиосемикарбазона аллобетулина сигналы протонов $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$ групп обнаружены при 6.30 и 7.21 (NH_2) и 8.66 (NH) м.д. в виде уширенных пиков. В процессе гетероциклизации 3-тиосемикарбазона аллобетулина в 1,2,3-тиадиазол аллобетулина в ^1H ЯМР спектре последнего сигналы протонов $-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$ групп отсутствуют, что подтверждает образование 1,2,3-тиадиазольного цикла.

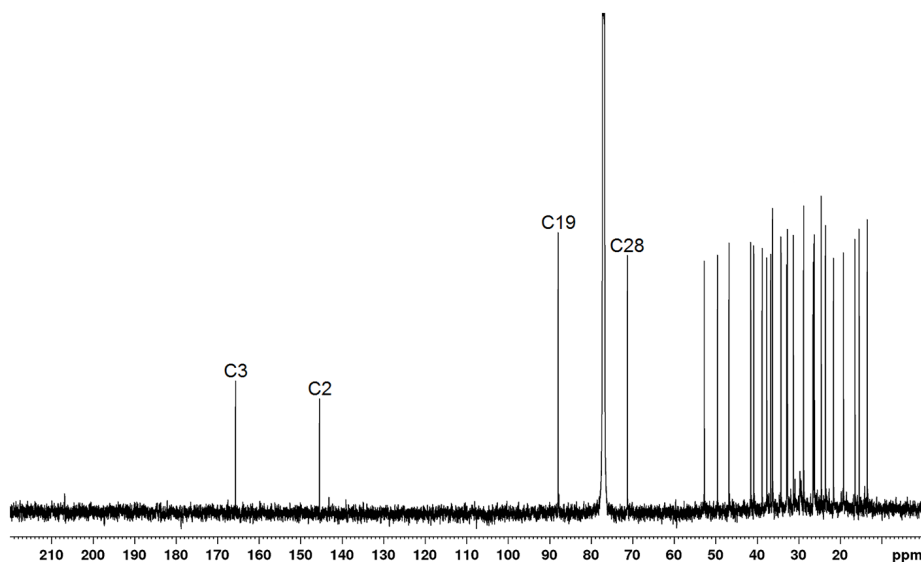
Анализ ^{13}C ЯМР-спектров исходного аллобетулона (рис. 2) и 3-тиосемикарбазона аллобетулина (рис. 3) показал, что сигнал атома углерода C3 в исходном аллобетулоне находится при 217,93 м.д., а после конденсации в 3-тиосемикарбазон аллобетулина сместился в сильное

Рис. 2. ^{13}C ЯМР-спектр исходного аллобетулонаFig. 2. ^{13}C NMR spectrum of initial allobetulone

Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр 3-тиосемикарбазона аллобетулинаFig. 3. ^{13}C NMR spectrum of allobetulin 3-thiosemicarbazone

поле к 162.61 м.д. и появился новый сигнал при 179.23 м.д., принадлежащий атому C=S 3-тиосемикарбазона.

В работах [5–9], посвященных синтезу 1,2,3-тиадиазольных производных различных три-терпеноидов, установлено, что в ^{13}C ЯМР-спектрах три-терпеноидов сигналы атомов углерода C2 и C3, участвующие в формировании 1,2,3-тиадиазольного гетероцикла, наблюдаются в области 145,4–147,0 и 162,0–165,6 м.д. соответственно. В ^{13}C ЯМР-спектре (рис. 4) 1,2,3-тиадиазо-

Рис. 4. ^{13}C ЯМР спектр 1,2,3-тиадиазола аллобетулинаFig. 4. ^{13}C NMR spectrum of allobetulin 1,2,3-thiadiazole

ла аллобетулина, полученного гетероциклизацией 3-тиосемикарбазона, сигналы атомов углерода C2 и C3 наблюдаются при 145.43 и 165.62 м.д.

Заключение

Анализ полученных данных показал, что для синтеза 1,2,3-тиадиазола аллобетулина кроме гидрохлорида семикарбазида можно с успехом использовать и тиосемикарбазид. Преимущество использования тиосемикарбазида, по сравнению с гидрохлоридом семикарбазида, заключается в том, что на стадии проведения конденсации с аллобетулоном отсутствует необходимость добавления в реакционную среду водного раствора ацетата натрия. В работе [13] показано, что подобные реакции конденсации тритерпеноидов с амингуанидином, тиосемикарбазидом и др. проводятся в абсолютном этаноле и безводном пиридине.

Список литературы / References

- [1] Amiri S., Dastghaib S., Ahmadi M., Mehrbod P., Khadem F., Behrouj H., Aghanoori M.-R., Machaj F., Ghamsari M., Rosik J., Hudecki A., Afkhami A., Hashemi M., Los M.J., Mokarram P., Madrakian T., Ghavami S. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnol. Adv.* 2020, 38, 107409. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.008>
- [2] Jonnalagadda S.C., Suman P., Morgan D.C., Seay J.N. Chapter 2 – Recent developments on the synthesis and applications of betulin and betulinic acid derivatives as therapeutic agents. *Stud. Nat. Prod. Chem.* 2017, 53, 45–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63930-1.00002-8>
- [3] Dehaen W., Mashentseva A.A., Seitembetov T.S. Allobetulin and its derivatives: synthesis and biological activity. *Molecules.* 2011, 16(3), 2443–2466. <https://doi.org/10.3390/molecules16032443>
- [4] Kazakova O.B., Smirnova I.E., Khusnutdinova E.F., Zhukova O.S., Fetisova L.V., Apryshko G.N., Medvedeva N.I., Yamansarov E. Yu., Baikova I.P., Nguyen T.T., Thu H.D.T. Synthesis and cytotoxicity of allobetulin derivatives. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2014, 40(5), 558–567. <https://doi.org/10.1134/S1068162014050082>
- [5] Medvedeva N.I., Flekhter O.B., Tretyakova E.V., Galin F.Z., Baltina L.A., Spirikhin L.V., Tolstikov G.A. Synthetic transformations of higher terpenoids: XI. Synthesis of A-nor-5bH-19b,28-epoxy-18a-olean-3-one derivatives. *Russ. J. Org. Chem.* 2004, 40(8), 1092–1097. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000045887.67489.44>
- [6] Flekhter O.B., Tretyakova E.V., Medvedeva N.I., Baltina L.A., Galin F.Z., Tolstikov G.A., Bakulev V.A. Synthesis of 1,2,3-thiadiazolo terpenoids on the basis of cyclopentanopimaric and betulonic acids. *Russ. J. Org. Chem.* 2004, 40(1), 90–92. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000034915.91472.fb>
- [7] Ngoc T.D. Synthesis and characterization of some new 1,2,3-thiadiazole and 1,2,3-selenadiazole triterpene derivatives from allobetulone and 2-oxoallobetulin. *Synth. Commun.* 2020, 50(11), 1665–1671. <https://doi.org/10.1080/00397911.2020.1750655>
- [8] Leviansky V.A. Synthesis of allobetulin 1,2,3-thiadiazole. *Chem. Nat. Compd.* 2023, 59(5), 1015–1016. <https://doi.org/10.1007/s10600-023-04183-5>
- [9] Zakirova L.M., Baikova I.P., Gatilov Y.V., Rybalova T.V., Polovyanenko D.N., Kazakova O.B. New amino-derivatives of 24-nor-allobetulin. *Chem. Nat. Compd.* 2024, 60(6), 1072–1076. <https://doi.org/10.1007/s10600-024-04522-0>

[10] Патент 2340624 РФ. Левданский В. А., Левданский А. В., Кузнецов Б. Н. *Способ получения бетулина*. Оpubл. 10.12.2008. [Patent 2340624 RU. Levdansky V. A., Levdansky A. V., Kuznetsov B. N. *Method of obtaining betulin*. Publ. Date 10.12.2008 (In Russ.)].

[11] Патент 2174126 РФ. Кислицын А. Н., Трофимов А. Н. *Способ получения аллобетулина*. Оpubл. 27.09.2001. [Patent 2174126 RU. Kislitsyn A. N., Trofimov A. N. *Method of obtaining allobetulin*. Publ. Date 27.09.2001 (In Russ.)].

[12] Heller L., Obernauer A., Csuk R. Simple structural modifications confer cytotoxicity to allobetulin. *Bioorg. Med. Chem.* 2015, 23(13), 3002–3012. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.05.015>

[13] Ledeți I., Avram Ș., Bercean V., Vlase G., Vlase T., Ledeți A., Zupko I., Mioc M., Șuta L.-M., Șoica C., Dehelean C. Solid-State characterization and biological activity of betulonic acid derivatives. *Molecules*. 2015, 20(12), 22691–22702. <https://doi.org/10.3390/molecules201219876>



Physical Chemistry

Физическая химия

EDN: MMNIRY

УДК 544

Investigation of the Structural, Optical, and Electrical Properties of Ni-Doped SnO₂ Thin Films Prepared by the Solar Spray Pneumatic Method

Yacine Aoun^b,
Amira Sbaihi^a, Said Benramache^{a*},
Azzeddine Charef^a, Abdallah Diha^c,
Okba Belahssen^a, Abdelghani Lakel^a

^a*Laboratoire des Matériaux,
des Énergies et de l'Environnement, University of Biskra
07000, Algeria*

^b*Mechanic Department, Faculty of Technology, El-Oued University,
39000, El-Oued, Algeria*

^c*Mechanic Department, Faculty of Technology, Tebessa University,
12000, Tebessa, Algeria*

Received 15.03.2026, received in revised form 05.05.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. Ni-doped SnO₂ thin films with nickel concentrations ranging from 0 to 7 at.% were deposited on glass substrates using the solar spray pneumatic technique at 450 ± 15 °C. X-ray diffraction confirmed that all samples are polycrystalline with a tetragonal rutile SnO₂ structure and a preferred orientation along the (101) plane. The absence of secondary NiO phases indicates successful substitution of Sn⁺² ions by Ni⁺² ions, which caused a slight reduction in lattice parameters and crystallite size. Optical measurements revealed high transparency in the near infrared region, reaching 80 % for undoped films. The transmittance decreased with increasing Ni content, while the optical band gap narrowed from 3.10 eV to 2.08 eV at 5 at.% Ni due to defect level formation. Electrical conductivity significantly improved with doping, reaching $2.05 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ at 5 at.% Ni, followed by a slight decrease at higher concentration. The optimized films exhibit tunable optoelectronic properties suitable for gas sensing, transparent electrodes, and photovoltaic applications.

Keywords: SnO₂, Ni doped, thin films, spray pneumatic, organic solar heater.

Citation: Aoun Y., Sbaihi A., Benramache S., Charef A., Diha A., Belahssen O., Lakel A. Investigation of the Structural, Optical, and Electrical Properties of Ni-Doped SnO₂ Thin Films Prepared by the Solar Spray Pneumatic Method J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 342–354. EDN: MMNIRY



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: benramache.said@gmail.com

Исследование структурных, оптических и электрических свойств тонких пленок SnO₂, легированных никелем, полученных пневматическим методом солнечного распыления

Я. Аун^б, А. Сбаихи^а, С. Бенрамаше^а,
А. Чареф^а, А. Диха^в, О. Белахсен^а, А. Лакель^а

^аУниверситет Бискры
Бискра, Алжир

^бУниверситет Эль-Уэда
Эль-Уэд, Алжир

^вУниверситет Тебессы
Тебесса, Алжир

Аннотация. Тонкие пленки легированного никелем SnO₂ с концентрацией никеля от 0 до 7 ат.% были осаждены на стеклянные подложки с использованием пневматической техники солнечного напыления при температуре 450 ± 15 °C. Рентгеновская дифракция подтвердила, что все образцы являются поликристаллическими с тетрагональной структурой рутила SnO₂ и преимущественной ориентацией вдоль плоскости (101). Отсутствие вторичных фаз NiO указывает на успешное замещение ионов Sn⁺² ионами Ni⁺², что привело к небольшому уменьшению параметров решетки и размера кристаллитов. Оптические измерения показали высокую прозрачность в ближней инфракрасной области, достигающую 80 % для нелегированных пленок. Пропускание уменьшалось с увеличением содержания Ni, в то время как оптическая ширина запрещенной зоны сужалась с 3,10 эВ до 2,08 эВ при 5 ат.% Ni из-за образования дефектных уровней. Электропроводность значительно улучшилась с увеличением концентрации легирующего элемента, достигнув $2,05 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при 5 ат.% Ni, после чего наблюдалось небольшое снижение при более высоких концентрациях. Оптимизированные пленки демонстрируют регулируемые оптоэлектронные свойства, подходящие для газовых датчиков, прозрачных электродов и фотоэлектрических применений.

Ключевые слова: SnO₂, легирование Ni, тонкие пленки, пневматическое распыление, органический солнечный нагреватель.

Цитирование: Аун Я., Сбаихи А., Бенрамаше С., Чареф А., Диха А., Белахсен О., Лакель А. Исследование структурных, оптических и электрических свойств тонких пленок SnO₂, легированных никелем, полученных пневматическим методом солнечного распыления. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 342–354. EDN: MMNIRY

Introduction

Tin oxide (SnO₂) is one of the most widely investigated transparent conducting oxides due to its excellent chemical stability, low cost, high optical transparency in the visible region, and good electrical conductivity [1]. It crystallizes in a tetragonal rutile structure and exhibits a wide direct band gap

(~3.6 eV), making it suitable for various optoelectronic applications such as gas sensors, solar cells, transparent electrodes, and photodetectors [1–5]. However, the intrinsic electrical conductivity of pure SnO_2 is often limited by native defects and oxygen vacancies, which motivates the need for doping to tailor its physical properties [5, 6].

Doping SnO_2 with transition metal ions has attracted considerable attention as an effective strategy to modify its structural, optical, and electrical characteristics. Among various dopants, nickel (Ni) is particularly interesting due to its smaller ionic radius compared to Sn^{+2} , which allows it to substitute into the SnO_2 lattice and induce lattice distortion, defect formation, and carrier concentration changes [7–8]. These modifications can significantly influence crystallite size, band gap energy, and electrical conductivity.

Several deposition techniques have been employed to prepare doped SnO_2 thin films, including sol–gel, chemical vapor deposition, sputtering, and spray pyrolysis [9–12]. In recent years, spray-based techniques have gained attention due to their simplicity, low cost, and suitability for large-area deposition [10–12].

In this study, Ni-doped SnO_2 thin films with different Ni concentrations were deposited using the solar spray pneumatic method. The effect of Ni incorporation on the structural, optical, and electrical properties of the films was systematically investigated in order to determine the optimal doping level for optoelectronic applications.

Experimental

The sputtering solution was prepared using Tin (II) chloride dehydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with (0.1 M) as a precursor in 100 ml of bi-distilled water and stirring at 60 °C. An amount (Ni/Sn) of the nickel acetate ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) with different ratio was dissolved into the solution (0, 1, 3, 5 and 7 at.%). The solution mixture was stirred for 1 hour at RT and heated to yield a clear solution, in these setup drops of HCl can be added as a stabilizer with heating as shown (Fig. 1). After that, the different

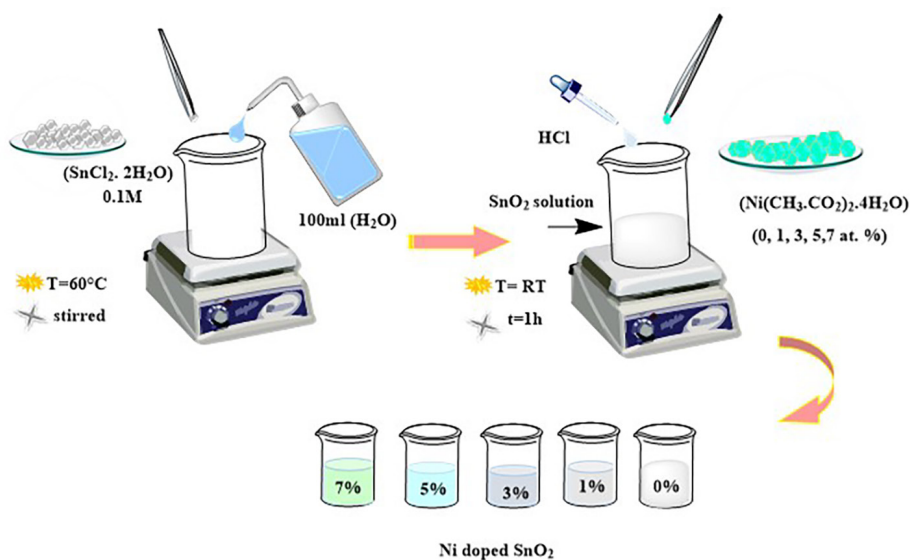


Fig. 1. The schematic diagram of the preparation of Ni doped SnO_2 solution



Fig. 2. Complete assembly of the experimental setup (Designed by Solid Works)

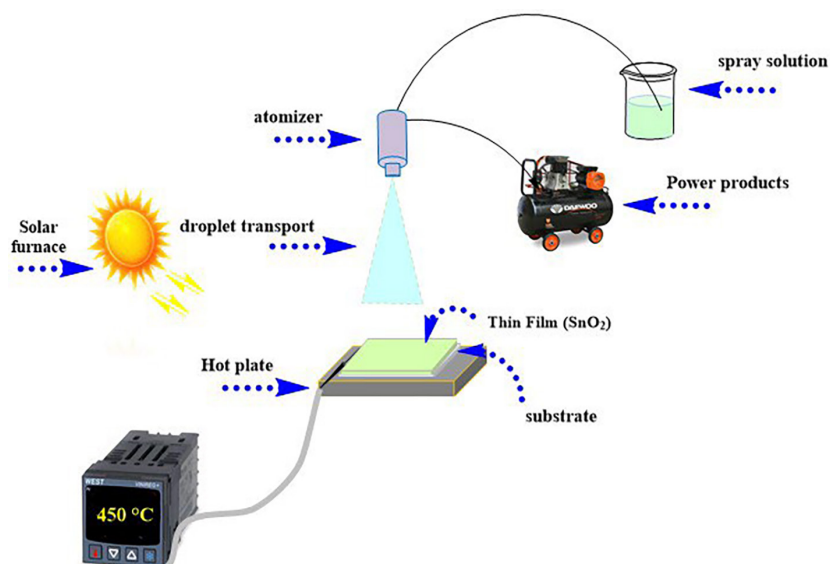


Fig. 3. Procedure of the pneumatic spraying method

prepared Ni doped SnO_2 solutions were sprayed on $T = (450 \pm 15^\circ\text{C})$ preheated glass substrates by solar spray pneumatic method using solar furnace (see Fig. 2) for 10 minutes of deposition time and 2 ml/min solution flow rate.

Results and Discussion

X-ray diffraction patterns for pure SnO_2 and Ni doped SnO_2 are shown in Fig. 4, from which it can be observed that all films are polycrystalline and have a tetragonal SnO_2 rutile structure, This is in accordance with JCPDS Standard Files No. 41–1445, Similar structure was found by other literature [13]. From XRD results, it is noteworthy while, all films have peaks are related to plates of (110), (101),

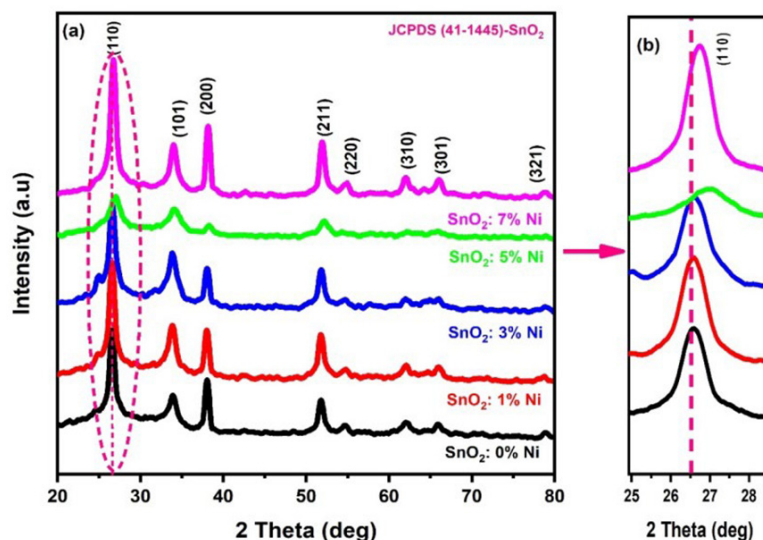


Fig. 4. (a) XRD patterns of undoped and Ni-doped SnO₂ thin films, (b) an emphasis of the (110) peak showing a shift towards higher angles for the doped thin films

(200), (211), (220), (310), (301) and (321) reflections. However, all films have preferred orientation growth along the (101) plane direction, not characteristic peaks of NiO were found in the diffractograms, which indicates the formation of a single crystal phase. From the peak (110) of all the films, we can observe that the Bragg angle of the (110) peak of the Ni-doped films deviate upward higher value of θ , values equal to 0 %, 1 %, 3 %, 5 %, and 7 %, with 26.61°, 26.65°, 26.76°, 27.00, and 26.82° respectively. It is possible due to the substitution of the ionic radius of Sn⁴⁺ (0.74 Å) with a smaller ionic radius of doping Ni²⁺ (0.69 Å) [14], which causes a decrease in the lattice parameters. where these parameters a and c was calculated using according Eq. (1), a slight decrease was found when doped with Ni, which confirms the substitution of Sn⁴⁺ ions by Ni²⁺ ions. of the larger ionic radius of by the smaller ionic radius of in the SnO₂ lattice [15]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

where d is the inter-planar distance, (hkl) the indexes of Miller, to calculate Inter- planar distance we use Bragg's Law [16]:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \text{ and } d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}. \quad (2)$$

The results for both network lattice parameters (a & c), inter-planar distance (d) and the unit cell volume are summarized in Table 1.

From the results of X-ray diffraction measurements of peak(110), the crystal size can be determined using the Debye-Scherrer formula [17]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (3)$$

Table 1. Variation of structural parameters for undoped and Ni doped SnO₂ thin films

Sample	$a(\text{\AA}) = b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$d_{(110)}$	$V (\text{\AA}^3)$
SnO ₂ :0 % Ni	4.735	3.186	3.348	71.43
SnO ₂ :1 % Ni	4.728	3.185	3.343	71.19
SnO ₂ :3 % Ni	4.700	3.184	3.330	70.33
SnO ₂ :5 % Ni	4.668	3.179	3.301	69.27
SnO ₂ :7 % Ni	4.699	3.183	3.323	70.28

Where: λ is the X-ray wavelength of ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), θ is the Bragg diffraction angle β (rad) is full width at half-maximum FWHM of the peak, k is a constant ($k = 0.94$) and (hkl) is the Miller indices.

The dislocation density (δ) and the micro-strain (ϵ) corresponding to (110) can be evaluated by means of following relations [18, 19]:

$$\delta_{(hkl)} = \frac{1}{D^2}, \quad (4)$$

$$\epsilon_{(hkl)} = \frac{\beta}{4 \tan \theta}. \quad (5)$$

The results for crystallite size D , The dislocation density (δ) and the micro-strain (ϵ) axes are summarized in Table 2 and Fig. 5. Furthermore, we can observe a decrease in the crystallite size due to the decrease in the plane space due to the substitution of the Sn^{4+} ion for Ni^{2+} , which prevents a good crystallite growth and lattice distortion, this all leads to the creation of oxygen vacancies [20].

Fig. 6 shows the transmittance spectra of pure tin oxide thin films nickel doped at different concept (0–7 at%). Optical properties were measured by UV–VIS spectroscopy as a function of wavelength over the spectral range (300–900) nm. Fig. 6 shows that the films exhibit high transmittance in the near IR region ($\lambda = 740\text{--}900 \text{ nm}$), with the highest transmittance values reaching 80 % at 0 % Ni. The transmittance decreases with the increase of Ni to reach the value 40 % at 5 % Ni, then increases until it reaches the value 64 % at 7 % Ni. However, this optical decrease when doped with Ni. may be due to increased dispersion resulting from higher surface roughness, as appeared in the X-ray diffraction results, and this is consistent by other literature [13].

Table 2. Variation of 2θ (°), Crystallite size & Micro-Strain for undoped and Ni doped SnO₂ thin films

Sample	Peak (hkl)	2θ (°)	$D_{(110)}$ (nm)	$\epsilon_{(110)} \cdot 10^{-3}$	$\delta_{(110)} 10^{13} (\text{Lines/m}^2)$
SnO ₂ Puer	(110)	26.61	10.81	13.93	8.55
SnO ₂ :1 % Ni	(110)	26.65	10.88	13.82	8.44
SnO ₂ :3 % Ni	(110)	26.76	8.47	17.67	13.93
SnO ₂ :5 % Ni	(110)	27.00	5.47	27.12	33.42
SnO ₂ :7 % Ni	(110)	26.82	10.07	14.85	9.86

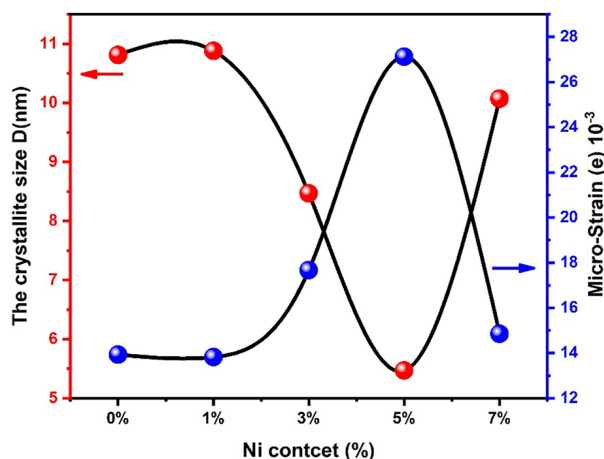


Fig. 5. The Crystallite size and micro strain of Ni doped SnO₂ thin film as a function of the Ni content (%)

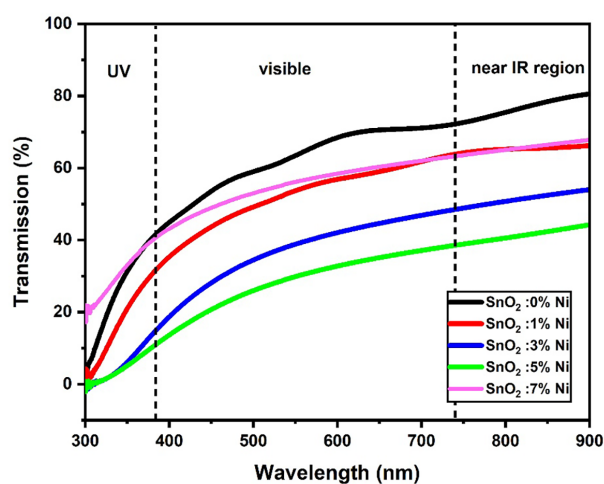


Fig. 6. The optical transmittance spectra of Ni doped SnO₂ thin film as a function of the Ni concentrations (%)

Moreover, the optical band gap energy of Ni doped SnO₂ thin films of (0–7 at%) is calculated by plotting a curve between $(\alpha h\nu)^2$ and the photon energy ($h\nu$) as shown in (Fig. 7), Tauc plot equation according to the following relation [21]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^p, \quad (6)$$

where: p is an integer that takes the value (1/2 or 2 for direct or indirect) transitions semiconductor material, α is the absorption coefficient $\left(\alpha = \frac{2.303 \cdot A}{t}\right)$ and (A , t is absorbance and film thickness cm, respectively), E_g is the optical band gap energy and B is constant.

Urbach energy E_u is a measure for a materials high concentration of defect states that cause band structure perturbations. The absorption coefficient α changes exponentially with photon energy $h\nu$ in the Tauc region, which is the region between a strong absorption peak and a weak absorption tail [22],

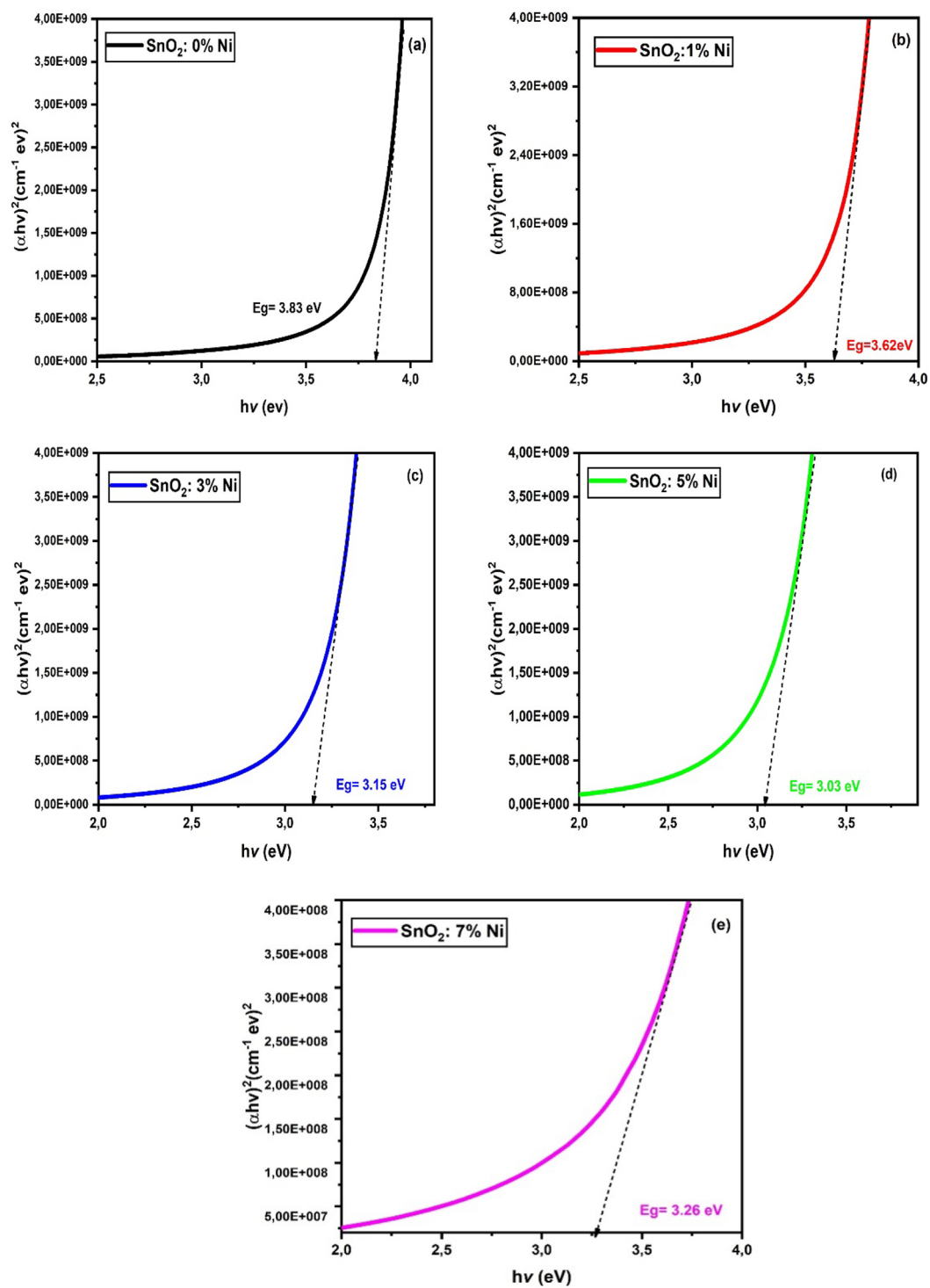


Fig. 7. (a, b, c, d and e) The plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ of Ni doped SnO_2 thin film as a function of the Ni content (%)

Urbach reported a linear relationship between $\ln\alpha$ and $h\nu$, which is widely referred to as the Urbach rule, the following mathematical expression describes this [23]:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right), \quad (7)$$

where: where, α_0 is the pre-exponential factor, $h\nu$ the photon energy, and E_u is the band tail width or energy of disorder commonly called Urbach tail. The inverse slope of the linear plot between $\ln(\alpha)$ and $(h\nu)$ can be used to estimate E_u see (Fig. 7), the calculated optical band gap energy and the Urbach energy E_u of Ni doped SnO_2 thin films are summarized in (Table 3) and (Fig. 8).

As shown in Figure 8 the variation of band gap energy showed that the band gap energy of pure SnO_2 films is 3.10 eV, doping SnO_2 thin films with nickel ions led to a decrease in the band gap with an increase in the doping level until reaching 2.08 eV in 5 % Ni, this decrease may be due to lattice distortion due to the introduction of defective energy levels into the tin oxide band gap and the creation of new low-energy states that modify crystal potential and lead to the reduction of the band gap energy within the gap of the tin oxide nanoparticle to recombine the electron-hole pair [13, 14] further, we notice the end of this decline and the return of the rise in the band gap energy for a value of 3.88 at 7 % of nickel content, this may be due to the degree of dissolution of solid nickel in SnO_2 .

In order to study the effect of nickel doping on the electrical properties of SnO_2 thin films, we made electrical measurements (sheet resistance R_{sh}) using the four-point method at room temperature as shown in Table 5 and Fig. 9. We also calculated the electrical conductivity (σ) and electrical resistance (ρ) of the SnO_2 films using the following relations [24]:

Table 3. Band gap and Urbach energy values of pure and Ni doped SnO_2 films

Sample	SnO_2 Puer	SnO_2 :1 % Ni	SnO_2 :3 % Ni	SnO_2 :5 % Ni	SnO_2 :7 % Ni
E_g (eV)	3.83	3.62	3.15	3.03	3.26
E_u (eV)	0.277	0.289	0.307	0.344	0.282

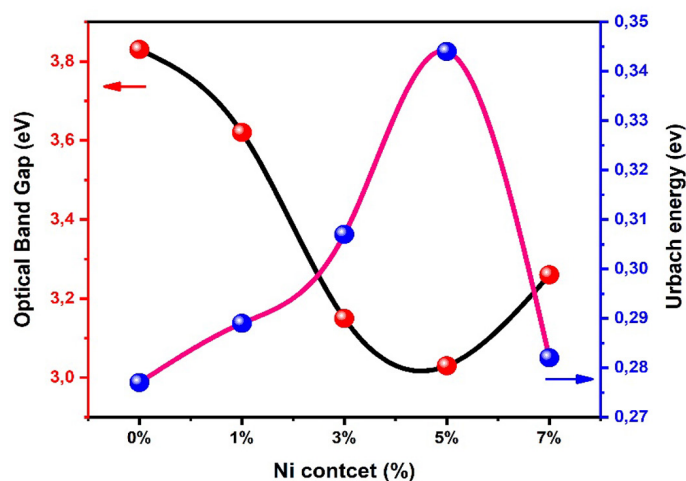


Fig. 8. The optical band gap variation & Urbach energy of Ni doped SnO_2 thin film as a function of the Ni content (%)

$$\rho = R_{sh} \cdot e \cdot \sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (8)$$

where e the film thickness

In Fig. 9 and Table 4 shown the variation of electrical conductivity and resistivity of Ni doped SnO_2 thin films for different Ni content (0 %, 2 % 5 %, at 7 %). As can be seen, increasing the Ni content up to 5 % leads to electrical conductivity rise from 1.19×10^{-4} to $2.05 \cdot 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, and then decreased to $1.08 \cdot 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ at 7 % Ni content (%). In contrast, the resistivity value decreases from $8.37 \cdot 10^2$ to $4.88 \cdot 10^2 (\Omega \text{ cm})$ and further increases to $122 (\Omega \text{ cm})$ at 7 % Ni content.

Table 5 presents a comparison between the crystallite size, optical band gap, and electrical conductivity of SnO_2 thin films prepared by different deposition techniques reported in the literature and those obtained in the present work. It can be clearly observed that the preparation method has a significant influence on the structural and optoelectronic properties of SnO_2 thin films.

The crystallite size reported for previously published films ranges from about 10 to 47 nm depending on the preparation technique, such as spray pyrolysis, ultrasonic spray, and sol–gel methods. In contrast, the films prepared in this work using the solar spray pneumatic method exhibit much smaller crystallite sizes (5.47–10.88 nm). The reduction in crystallite size indicates the formation of

Table 4. Band gap and Urbach energy values of pure and Ni doped SnO_2 films

Sample	Film thickness (nm)	$R_{\text{sheet}}(\text{ohm})$	Resistivity (ohm.cm)	Conductivity (ohm.cm) ⁻¹
SnO_2 Puer	132	$6.34 \cdot 10^8$	$8.37 \cdot 10^3$	$1.19 \cdot 10^{-4}$
SnO_2 :1 % Ni	124	$6.30 \cdot 10^7$	$7.81 \cdot 10^2$	$1.28 \cdot 10^{-3}$
SnO_2 :3 % Ni	119	$8.83 \cdot 10^7$	$6.94 \cdot 10^2$	$1.44 \cdot 10^{-3}$
SnO_2 :5 % Ni	128	$3.81 \cdot 10^7$	$4.88 \cdot 10^2$	$2.05 \cdot 10^{-3}$
SnO_2 :7 % Ni	154	$6.01 \cdot 10^7$	$9.26 \cdot 10^2$	$1.08 \cdot 10^{-3}$

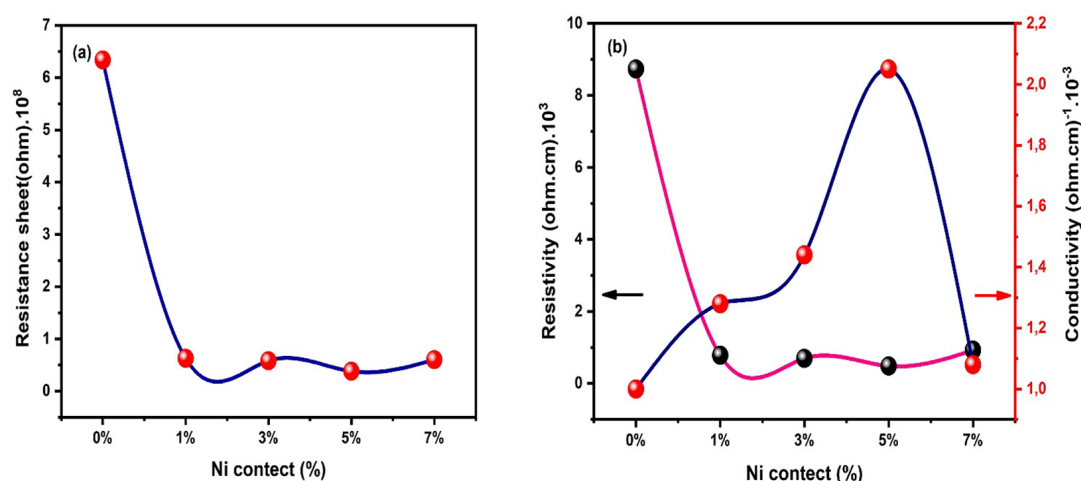


Fig. 9. (a) Resistance sheet & (b) Variation of conductivity and resistivity of Ni doped SnO_2 thin film as a function of the Ni content (%)

nanostructured films and suggests that the solar spray pneumatic process provides rapid nucleation and limited grain growth.

Regarding optical properties, earlier studies generally reported wide band gap values between 3.4 and 3.9 eV. However, the present films show a wider tunability of the band gap (2.08–3.21 eV). The noticeable narrowing of the band gap is attributed to Ni incorporation, which introduces defect levels and oxygen vacancies inside the forbidden gap, thereby modifying the electronic structure of SnO₂.

Electrical conductivity values of previously reported films were relatively higher or remained in a narrow range. In the present work, conductivity increases with Ni doping and reaches $2.05 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, demonstrating effective carrier generation. The combination of reduced crystallite size and modified band structure enhances charge transport properties.

Table 5. Comparing between parameter of the crystallite size, the optical band gap and conductivity values of SnO₂ thin films deposited using different method

Sample	method	The Crystallite size (nm)	The optical band gap (eV)	Conductivity ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Ref
Ta% doped SnO ₂ (0–2 at%)	Spray pyrolysis technique	33 to 41	3.42 to 3.60	$2.75 \cdot 10^2$ to $10.34 \cdot 10^2$	[15]
Ti% doped SnO ₂ (0–5 at%)	ultrasonic spray technique	27 to 47.48	3.91 to 3.97	2 to $1.4 \cdot 10^2$	[25]
Ni & F doped SnO ₂ (0 % & 5 %)	sol–gel dip-coated	10.45 to 12.84	3.69 to 3.82	/	[26]
Ni% doped SnO ₂ (0–7 at%)	solar spray pneumatic	5.47 to 10.88	2.08 to 3.21	$1.19 \cdot 10^{-4}$ to $2.05 \cdot 10^{-3}$	This work

Therefore, compared with other deposition techniques, the solar spray pneumatic method provides better control over nanostructure formation and band gap engineering. The obtained results confirm that Ni-doped SnO₂ thin films prepared in this study are promising for optoelectronic and sensing applications

Conclusion

In this work, Ni-doped SnO₂ thin films with different nickel concentrations (0–7 at.%) were successfully deposited on glass substrates by the solar spray pneumatic method at 450 ± 15 °C. X-ray diffraction analysis confirmed that all films are polycrystalline with a tetragonal rutile structure in good agreement with JCPDS card No. 41–1445. The absence of secondary NiO phases indicates successful incorporation of Ni²⁺ ions into the SnO₂ lattice. The shift of the (110) diffraction peak toward higher Bragg angles (from 26.61° to 27.00°) and the slight decrease in lattice parameters confirm the substitution of Sn⁴⁺ (0.74 Å) by smaller Ni²⁺ ions (0.69 Å). Moreover, increasing Ni content led to a reduction in crystallite size accompanied by an increase in lattice distortion, dislocation density, and oxygen vacancy formation.

Optical investigations revealed that the films exhibit high transparency in the near-infrared region (740–900 nm), reaching 80 % for pure SnO₂. The transmittance decreased with increasing Ni concentration to 40 % at 5 at.% Ni, then improved to 64 % at 7 at.% Ni. The optical band gap energy

decreased from 3.10 eV (pure SnO₂) to 2.08 eV at 5 at.% Ni due to defect level formation and band structure modification. At higher doping level (7 at.%), the band gap increased again to 3.88 eV, which may be attributed to solid solubility effects and changes in carrier concentration.

Electrical measurements showed a significant enhancement in conductivity with Ni doping, increasing from 1.19×10^{-4} to $2.05 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ at 5 at.% Ni, accompanied by a decrease in resistivity. However, further increase in Ni concentration to 7 at.% resulted in reduced conductivity, likely due to increased defect scattering and structural disorder.

Overall, 5 at.% Ni was found to be the optimal doping concentration, providing improved electrical conductivity and a narrowed band gap while maintaining acceptable transparency. These findings demonstrate that Ni doping effectively tunes the structural, optical, and electrical properties of SnO₂ thin films, making them promising candidates for optoelectronic applications such as gas sensors, transparent conducting electrodes, and photovoltaic device.

References

- [1] Ellmer K., Mientus R., Seeger S. Metallic Oxides (ITO, ZnO, SnO₂, TiO₂). In *Transparent Conductive Materials*, 1st ed.; Levy, D., Castellón, E., Eds.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2018; pp. 31–80.
- [2] Chen W., Zhou Q., Wan F. & Gao T. Gas Sensing Properties and Mechanism of Nano-SnO₂-Based Sensor for Hydrogen and Carbon Monoxide. *J. Nanomater.* 2012, 1–9.
- [3] Lee J. H. et al. Undoped tin dioxide transparent electrodes for efficient and cost-effective indoor organic photovoltaics (SnO₂ electrode for indoor organic photovoltaics). *NPG Asia Mater.* 2021, 13, 43.
- [4] Smith J. A. et al. Rapid Scalable Processing of Tin Oxide Transport Layers for Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 5552–5562.
- [5] Leite E. R., Weber I. T., Longo E. & Varela J. A. New method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications. *Adv. Mater.* 2000, 12, 965–968.
- [6] Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent conductors. A status review. *Thin Solid Films.* 1983, 102, 1–46.
- [7] Chen C. et al. Solvent-Assisted Low-Temperature Crystallization of SnO₂ Electron-Transfer Layer for High-Efficiency Planar Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1900557.
- [8] So H.S., Park J.W., Jung D.H., Ko K.H., Lee H. Optical properties of amorphous and crystalline Sb-doped SnO₂ thin films studied with spectroscopic ellipsometry: Optical gap energy and effective mass. *J. Appl. Phys.* 2015, 118, 085303.
- [9] Ramdhan Z. & Doyan A. Preliminary Study Flourine Tin Oxide (FTO) Using Sol-Gel Spin Coating Techniques. *J. Appl. Phys.* 2018, 10, 27–30.
- [10] Aoun Y., Benramache S., Maaoui B., Sbahi A. Synthesis by Organic Solar Cells SnO₂ Thin Films for Gas Sensing. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2024, 16, 01023
- [11] Rahal A., Benramache S., Benhaoua B. The effect of the film thickness and doping content of SnO₂: F thin films prepared by the ultrasonic spray method. *Journal of Semiconductors.* 2013, 34, 093003.
- [12] Rahal A., Benramache S., Benhaoua B. Preparation of n-type semiconductor SnO₂ thin films. *Journal of Semiconductors.* 2013, 34, 083002.

- [13] Soussi L. et al. Effect of (Co, Fe, Ni) doping on structural, optical and electrical properties of sprayed SnO₂ thin film. *Surfaces and Interfaces*, 2019, 2020, 19, December doi: 10.1016/j.surfin.2020.100467.
- [14] Ahmed A., Ali T., Naseem Siddique M., Ahmad A., and Tripathi P. Enhanced room temperature ferromagnetism in Ni doped SnO₂ nanoparticles: A comprehensive study. *J. Appl. Phys.* 2017, 122(8), doi: 10.1063/1.4999830.
- [15] Senthilkumar P., Raja S., Ramesh Babu R., Kavinkumar V., Jothivenkatachalam K., and Vasuki G. Impact of Ta doping on the optoelectronic and catalytic properties of SnO₂ thin films. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2023, 129(10), 1–19, doi: 10.1007/s00339–023–06926–1.
- [16] Khosravani S., Hajakbari F., and Hojabri A. Preparation, characterization and gas sensor performance of nanocrystalline nickel-doped SnO₂ films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2023, 34(20), 1–19, doi: 10.1007/s10854–023–10939–0.
- [17] Koralli P., Varol S. F., Mousdis G., Mouzakis D. E., Merdan Z., and Kompitsas M. Comparative Studies of Undoped/Al-Doped/In-Doped ZnO Transparent Conducting Oxide Thin Films in Optoelectronic. *Applications Chemosensors*, 2022, 10, 5, doi: 10.3390/chemosensors10050162.
- [18] Chayoukhi S. et al. Structural, optical and mechanical investigations on pure and Co-doped SnO₂ thin films samples. *Inorg. Chem. Commun.* 2022, 149, November, 110391, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110391.
- [19] Gassoumi B., Jaballah R., Boukhachem A., Kamoun-Turki N., and Amlouk M. Simple route deposition and some physical investigations on nanoflower NiMoO₄ sprayed thin films. *Bull. Mater. Sci.*, vol. 2021, 44(2), doi: 10.1007/s12034–021–02404–7.
- [20] Lin Z., Li N., Chen Z., and Fu P. The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO₂. *Sensors Actuators, B Chem.* 2017, 239, 501–510, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.053.
- [21] Gahtar A., Benramache S., Ammari A., Boukhachem A., and Ziouche A. Effect of molar concentration on the physical properties of NiS thin film prepared by spray pyrolysis method for supercapacitors. *Inorg. Nano-Metal Chem.* 2022, vol. 52(1), 112–121, doi: 10.1080/24701556.2020.1862225.
- [22] Uzamil M., Butt Z., Ali D., Bashir F., and Khan T. M. Optical and electrical properties of NiO and Cu-doped NiO thin films synthesized by spray pyrolysis. *Opt. Mater. (Amst)*. 2021, 119, June, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111369.
- [23] Abdelghani L., Said L., Said B., and Okba B. Spin coating method deposited nickel oxide thin films with various film thicknesses. *J. Chem. Res.*, 2022, 46(1), doi: 10.1177/17475198211066535.
- [24] Gahtar A., Benali A., Benramache S., and Zaouche C. Effect of annealing time on the structural, morphological, optical and electrical properties of NiS thin films. *Chalcogenide Lett.*, 2022, 19(2), 103–116, Feb., doi: 10.15251/CL.2022.192.103.
- [25] Khelifi C. and Attaf A. Influence of Ti doping on SnO₂ thin films properties prepared by ultrasonic spray technique. *Surfaces and Interfaces*. 2020, 18, December, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100449.
- [26] Benkara S., Ghamri H., Rechem D., and Zaabat M. Effect of experimental parameters and (Fe, Ni) doping on the structural, morphological, and optical properties of sol-gel dip-coated SnO₂ films. *J. Mater. Res.*, 2017, 32(8), 1594–1602, doi: 10.1557/jmr.2017.98.

EDN: PGVIUW

УДК 544

The Effect of Vulcanizing System on the Adhesive Interaction of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene with Nitrile Elastomer

Artem A. Andreev*,
Afanasiy A. Dyakonov, Olesya N. Kochmar
*North-Eastern Federal University
named after M. K. Ammosov
Russian Federation, Yakutsk*

Received 11.12.2025, received in revised form 30.04.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. The paper presents a comparative analysis of vulcanizing systems for rubbers based on nitrile butadiene rubber BNKS-18 and their adhesive interaction with ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). It has been shown that a system containing dicumyl peroxide (DCP), sulfur and vulcanization accelerators 2-mercaptobenzothiazole (MBT) and dithiodimorpholine (DTDM) provides the best physical and mechanical properties of rubber due to the formation of an optimally cross-linked structure. An adhesion study between UHMWPE and BNKS-18 revealed that the DTDM+S+MBT system yields the highest peel strength, but failure is adhesive. The DTDM+DCP+MBT vulcanizing system exhibits moderate adhesive strength but results in cohesive failure. Exposure of samples with this system to AMG-10 synthetic oil for 30 days confirmed the stability of interfacial contact, which indicates the formation of strong bonds. IR spectroscopy revealed chemical interactions between the rubber compound ingredients upon the introduction of sulfur, but showed no changes at the interface between UHMWPE and the rubber. Microstructural analysis demonstrated that the use of dicumyl peroxide promotes the formation of a tight interfacial bond between the rubber and UHMWPE without micro-delamination.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, nitrile rubber, rubber, adhesion, 2-mercaptobenzothiazole, dithiodimorpholine, dicumyl peroxide.

Acknowledgements. Fundamental Principles of Developing New Polymer Materials for Engineering and Medical Applications with Controllable and Self-Organizing Properties (FSRG-2024–0004).

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: artemandreev240705@gmail.com

Citation: Andreev A. A., Dyakonov A. A., Kochmar O. N. The Effect of Vulcanizing System on the Adhesive Interaction of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene with Nitrile Elastomer. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 355–368. EDN: PGVIUW



Влияние вулканизирующей системы на адгезионное взаимодействие сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нитрильным эластомером

А. А. Андреев, А. А. Дьяконов, О. Н. Кочмар
*Северо-Восточный федеральный университет
им. М. К. Аммосова
Российская Федерация, Якутск*

Аннотация. В работе проведен сравнительный анализ вулканизирующих систем для резин на основе нитрильного каучука БНКС-18 и их адгезионного взаимодействия со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ). Показано, что система, содержащая пероксид дикумила (ПДК), серу и ускорители вулканизации 2-меркаптобензотиазол (МБТ) и дитиодиморфолин (ДТДМ), обеспечивает наилучшие физико-механические свойства резины за счет формирования оптимально сшитой структуры. Исследование адгезии между СВМПЭ и БНКС-18 выявило, что система ДТДМ+S+МБТ дает максимальные усилия при отрыве, однако разрушение носит адгезионный характер. Вулканизирующая система ДТДМ+ПДК+МБТ демонстрирует среднюю адгезионную прочность, но обеспечивает когезионный характер разрушения. Выдержка образцов с данной системой в синтетическом масле АМГ-10 в течение 30 суток подтвердила стабильность межфазного контакта, что свидетельствует о формировании прочных связей. ИК-спектроскопия выявила химическое взаимодействие ингредиентов резиновой смеси при введении серы, но не показала изменений на границе раздела фаз между СВМПЭ и резиной. Микроструктурным анализом установлено, что применение ПДК способствует формированию плотной межфазной связи резины со СВМПЭ без микрорасслоений.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, бутадиен-нитрильный каучук, резина, адгезия, 2-меркаптобензотиазол, дитиодиморфолин, пероксид дикумила.

Благодарности. Фундаментальные основы создания новых полимерных материалов технического и медицинского назначений с управляемыми и самоорганизующимися свойствами (FSRG-2024–0004).

Цитирование: Андреев А. А., Дьяконов А. А., Кочмар О. Н. Влияние вулканизирующей системы на адгезионное взаимодействие сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нитрильным эластомером. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 355–368. EDN: PGVIUW

Introduction

More recently, polymer composite materials have attracted increased attention from researchers and are widely used in various fields due to advantages such as high strength, low weight, and resistance to external influences. The key factors determining their performance properties and reliability are the strength of the adhesive interaction and the thermodynamic compatibility of the components. Thermodynamic compatibility refers to the ability of polymers to form homogeneous systems through mixing at the molecular level. Good component compatibility promotes the improvement of mechanical properties by ensuring uniform load distribution in the interfacial region, ultimately enhancing strength under mechanical stress. This is especially important for multilayer structures, where the bond strength at the material interface directly depends on their adhesion [1]. The compatibility of polymer composite components is determined by a complex of physicochemical characteristics of the starting materials.

This paper studies the effect of sulfur and peroxide vulcanizing systems on the adhesive bond strength between UHMWPE and nitrile rubber. Butadiene-nitrile rubber was chosen as the matrix for the rubber compound due to its good physical and mechanical properties and chemical resistance [2]. UHMWPE, in turn, is a thermoplastic material characterized by high mechanical strength, inertness, wear resistance, and a low friction coefficient [3–5]. Despite the general hydrophobicity of the polymers, the presence of polar groups in the rubber structure creates certain limitations for forming a strong adhesive bond with the non-polar thermoplastic. This can lead to the formation of defect formation in the polymer composite structure. The quality of the adhesive bond plays a key role in ensuring the structural integrity and mechanical strength of the composite.

In addition to classical sulfur vulcanization, the method of peroxide crosslinking of rubbers is applied [6]. This technology is based on the use of organic peroxide compounds that catalyze the formation of a three-dimensional polymer network through a radical mechanism of rubber macromolecule crosslinking. Numerous studies have established that treatment with peroxides causes crosslinking of UHMWPE with the formation of crosslinks between the polymer macromolecules [7–10]. These processes can significantly improve adhesive bonding. Fig. 1 shows a schematic of the proposed cross-linking process of UHMWPE and rubber during vulcanization using DCP. Thermal decomposition of DCP leads to the formation of free radicals – α -hydroxycumyl particles (Fig. 1a). During vulcanization, the radicals cleave double bonds in BNKS molecules, initiating the cross-linking process with other rubber macromolecules (Fig. 1b). This results in the formation of a strong three-dimensional network structure of the rubber (Fig. 1c). As shown in [11], such crosslinking plays a key role in forming the material's mechanical and structural characteristics. During the formation of the three-dimensional network in the rubber matrix, a reaction with UHMWPE also occurs at the interfacial boundary (Fig. 1d). At high temperatures and pressures, DCP radicals can abstract hydrogen atoms from UHMWPE macromolecular chains, crosslinking them and forming new covalent bonds between them.

The research hypothesis is that using DCP as a vulcanizing agent promotes the formation of covalent bonds at the interface with UHMWPE through the radical crosslinking mechanism, enhancing adhesion between the materials.

The aim of this work is to study the effect of DCP, DTDM, MBT, and sulfur (S) on the adhesion between BNKS-18 rubber and UHMWPE.

Table 1. Formulations of rubber compounds based on BNKS-18 AMN nitrile rubber

№	Ingredients	100 phr of rubber			
		1	2	3	4
1	BNKS-18 AMN	100,0	100,0	100,0	100,0
2	Stearic acid	1,5	1,5	1,5	1,5
3	Carbon black P-803	50,0	50,0	50,0	50,0
4	Zinc oxide	5,0	5,0	5,0	5,0
5	DTDM	1,0	1,0	1,0	-
6	MBT	1,0	1,0	1,0	1,0
7	Sulfur	-	1,5	-	-
8	DCP	-	-	2,0	2,0

time of the ingredients was 20 minutes at a rotor speed of 25 rpm and a force of 50 N, with an initial temperature of 40 °C. The mixing process followed this scheme: at minute 0: BNKS-18 AMN rubber was loaded together with stearic acid T-18 (Nizhnekamskneftekhim, Russia, GOST 6484–96); at minute 2: the active filler – technical carbon P-803 (Ivanovsky Technuglerod i Rezina, Russia, GOST 7885–86) – was introduced; at minute 5: the vulcanization activator – zinc oxide BC 0 (Empils-Zinc, Russia, GOST 202–84) – was added; at minute 10: the vulcanization accelerators – DTDM, MBT, or their mixture according to the formulation – were introduced; at minute 12: the vulcanizing agents – sulfur (ZAO “Sera”, Russia, GOST 127.4–93) or DCP – were introduced into the rubber mixer.

Vulcanization of the rubber compounds was performed at 155 °C for 20 minutes under a pressure of 10 MPa in a thermohydraulic press GT-7014-H10C (Gotech Testing Machines Inc, China).

One method for manufacturing products from UHMWPE and rubber compound is hot pressing. Vulcanization of rubber compounds occurs in the temperature range of 140 to 180 °C, while the melting point of UHMWPE starts at 130 °C, enabling their joint processing. The process of manufacturing a two-layer material from UHMWPE and rubber compound consists of 4 stages:

1. Pressing UHMWPE Powder. UHMWPE powder is loaded into a mold and pressed under a pressure of 10 MPa for 5 minutes. Pressing promotes uniform distribution of polymer particles.
2. Laying the Rubber Compound. A prepared sheet of unvulcanized rubber compound is laid onto the pressed UHMWPE layer. Uniform laying of the rubber compound layer on the surface of the pressed UHMWPE ensures maximum contact area between the materials.
3. Joint Hot Pressing of the Rubber Compound and UHMWPE. The hot pressing process is carried out at 155 °C under a pressure of 10 MPa for 20 minutes. During heating, vulcanization of the rubber compound occurs, and UHMWPE transitions to a highly elastic state, resulting in mutual diffusion of the polymers across the interface and the initiation of interfacial bond formation.
4. Sample Cooling. At this stage, the sample is cooled to 80 °C in the press under a pressure of 10 MPa. This process is necessary for stabilizing the material structure and preventing deformation on the UHMWPE side.

Determination of the elastic-strength properties of rubbers and UHMWPE was performed on an Autograph AGS-J testing machine (Shimadzu, Japan) according to ISO 37:2020 standard at a grip

separation speed of 500 mm/min. During testing, specimens were stretched until rupture, allowing measurement of maximum tensile strength, elongation at break, and nominal stress. Hardness of rubbers and UHMWPE was measured by the Shore A method according to ISO 7619–1:2009 standard, based on the principle of mechanical penetration of an indenter into the material. Investigation of the adhesive bond strength between the UHMWPE and rubber layers was conducted on an Autograph AGS-J testing machine (Shimadzu, Japan) at a grip separation speed of 50 mm/min. Resistance to aggressive media of the specimens was determined according to ISO 1817:2016 in AMG-10 hydraulic oil at room temperature for 72 hours. Analysis of the chemical structure was performed using an FTS 7000 FTIR spectrometer (Varian, USA) with an attenuated total reflection (ATR) accessory in the frequency range of 500–4000 cm^{-1} . Investigation of the microstructure of specimens and interfacial boundaries was conducted using a JSM-7800F scanning electron microscope (Jeol, Japan). Specimen preparation was carried out by obtaining a brittle fracture in a liquid nitrogen environment, which eliminates plastic deformation and preserves the original structure.

Discussion of Results

The study analyzed the physical and mechanical properties of BNKS-18 AMN-based rubbers with various vulcanizing systems and UHMWPE before and after exposure to AMG-10 oil. The results are presented as diagrams in Fig. 2. The research results showed a direct dependence of rubber elasticity on the type of vulcanizing system. The highest values of elongation at break were recorded for samples with the peroxide system – 495 % and 417 %. This is explained by the formation of

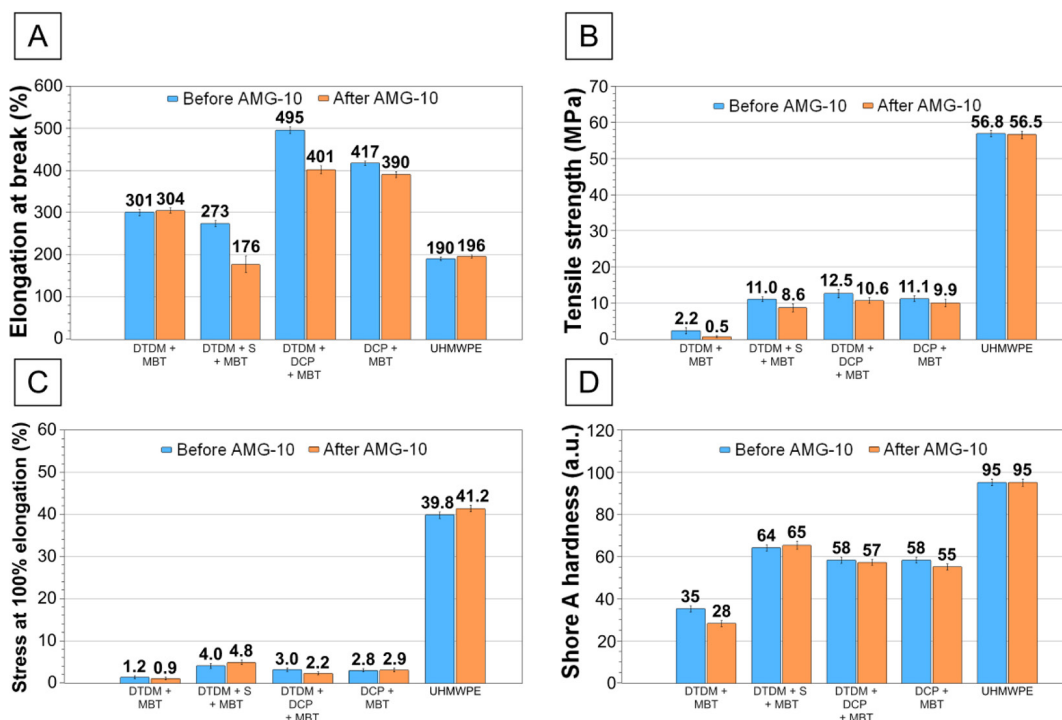


Fig. 2. Physical and mechanical properties of rubber and UHMWPE before and after exposure in AMG-10 oil (23 °C×72h): a) elongation at break; b) tensile strength; c) stress at 100 % elongation; d) Shore A hardness

a spatial network that ensures uniform distribution of mechanical stresses during deformation and maintains high elasticity. With the sulfur vulcanization system, a decrease in elongation at break to 273 % is observed. This behavior is associated with the formation of a more rigid elastomer matrix dominated by sulfide bonds, creating structural constraints that reduce the material's ability to deform. Samples with DTDM and MBT vulcanization accelerators demonstrated intermediate values, due to the high mobility of rubber macromolecules under relatively weak intermolecular bonds. UHMWPE testing results showed an elongation value of 196 %. Such deformation properties are explained by the presence of a crystalline phase in the material's structure. UHMWPE and the BNKS-18+DTDM+MBT sample showed the greatest stability of characteristics after exposure to AMG-10 hydraulic oil. The other materials exhibited a decrease in elongation at break due to oil diffusion into the rubber matrix.

The highest nominal strength is observed in the BNKS-18 sample with the DTDM+DCP+MBT vulcanizing system and amounts to 12.5 MPa. This is associated with the formation of a strong three-dimensional network due to the effective combination of ingredients. The BNKS-18+DTDM+S+MBT formulation demonstrates medium strength values – 11.0 MPa, while the lowest value of 2.2 MPa was recorded for the BNKS-18+DTDM+MBT composition due to the absence of vulcanizing agents. Despite the presence of the DTDM vulcanization accelerator in the rubber compound, the lack of main vulcanizing agents leads to weak cross-linking. The rubbers showed a decrease in strength after exposure to AMG-10 oil: peroxide compositions retained 85–90 % of the initial values, while the sulfur-based system lost 22 %. Unlike the rubbers, UHMWPE possesses higher strength, amounting to 56.8 MPa. Its properties remain unchanged after contact with oil, confirming the material's resistance to hydrocarbons [4].

Among the studied rubbers, the BNKS-18+DTDM+S+MBT sample demonstrates the highest stress at 100 % elongation – 4 MPa. This is related to the increased rigidity of the material due to its high strength and limited elongation. Rubbers with peroxide vulcanizing systems show average values, while the BNKS-18+DTDM+MBT sample has the lowest indicator. After exposure to hydraulic oil, a decrease in stress is observed for most rubbers, except for BNKS-18+DTDM+S+MBT. This decrease is caused by the plasticizing effect of the oil penetrating the rubber structure. However, for the BNKS-18+DTDM+S+MBT composition after exposure, a significant decrease in elongation at break is recorded, indicating reduced macromolecule mobility and increased stress. The original UHMWPE sample is characterized by a stress of 39.8 MPa, which remains practically unchanged after interaction with hydraulic oil.

Among the rubbers, the BNKS-18+DTDM+S+MBT sample exhibits the greatest hardness. This is associated with the material's rigidity caused by its high strength and low elongation. Rubbers containing the DCP vulcanizing agent have comparable Shore A hardness values. The lowest hardness value was recorded for the BNKS-18+DTDM+MBT sample due to its weakly crosslinked structure resulting from the absence of vulcanizing agents in the rubber compound. After exposure to hydraulic oil, a decrease in hardness is observed for all rubbers, except for the BNKS-18+DTDM+S+MBT sample. The decrease in hardness is explained by oil penetration into the material and increased macromolecule mobility. However, for the BNKS-18+DTDM+S+MBT rubber after contact with oil, elasticity decreases, increasing the resistance to indenter penetration into the matrix. The original UHMWPE has a hardness of 95 conv. units, which does not change after oil exposure due to the polymer's high resistance to its penetration.

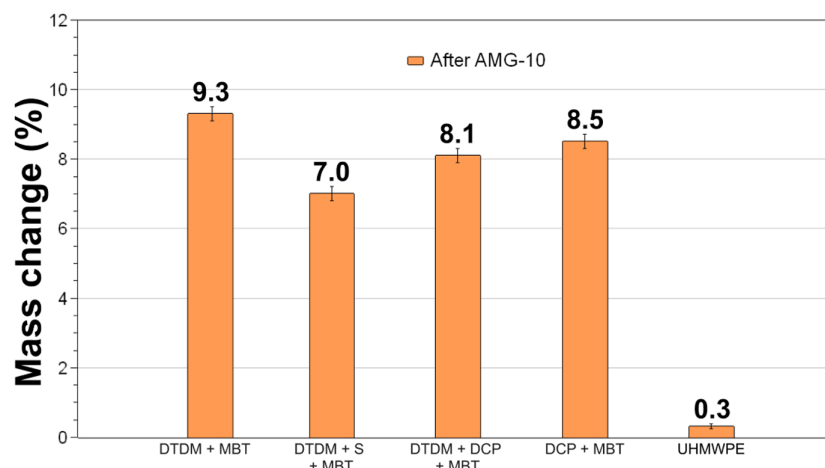


Fig. 3. Mass change of rubber and UHMWPE samples after exposure in AMG-10 oil (23 °C × 72 h)

The diagram of sample mass change after exposure to AMG-10 hydraulic oil is presented in Fig. 3. The maximum swelling was recorded for the BNKS-18+DTDM+MBT sample and amounts to 9.3 %. This is explained by its weakly crosslinked structure, which facilitates oil penetration into the matrix. In contrast, compositions with denser cross-linking possess increased oil resistance. This fact indicates that a high degree of crosslink formation in the three-dimensional structure hinders oil sorption. The smallest mass change was noted for UHMWPE, confirming its high chemical resistance. This behavior is due to the material's extremely low permeability to hydrocarbon media, resulting from its high degree of crystallinity and the absence of double bonds capable of interacting with the oil.

Rubbers possess high elasticity and the ability for significant reversible deformations, making them indispensable for many technical assemblies. At the same time, UHMWPE is characterized by high strength, chemical inertness, and wear resistance. Combining these materials allows for the creation of unique composites with improved performance characteristics. A key technological challenge in creating such composites is ensuring a strong adhesive bond at the interface between the rubber and UHMWPE.

Fig. 4 shows a diagram of the adhesion investigation between UHMWPE and rubbers depending on the composition of the vulcanizing system. During the delamination test of UHMWPE from BNKS-18+DTDM+MBT rubber, the peel strength was 5.2 N/mm. In the case of BNKS-18+DTDM+S+MBT, the maximum value of 9.0 N/mm was observed. The improvement in properties is due to the introduction of sulfur, which promotes the formation of additional sulfide bonds in the rubber matrix. Failure of the specimens occurred at the interfacial boundary and was adhesive in nature, indicating that the cohesive strength of the rubber exceeded the adhesive strength. The two-layer UHMWPE sample with BNKS-18+DTDM+DCP+MBT rubber showed a peel strength of 4.3 N/mm. The decrease in this value compared to the sulfur-containing rubber is associated with the formation of bonds in the rubber matrix that are less resistant to tearing. The UHMWPE sample with BNKS-18+DCP+MBT has the lowest peel strength of 3.2 N/mm and also exhibits cohesive failure. The absence of DTDM in the rubber compound limits the formation of crosslinks, leading to a further reduction in tear strength.

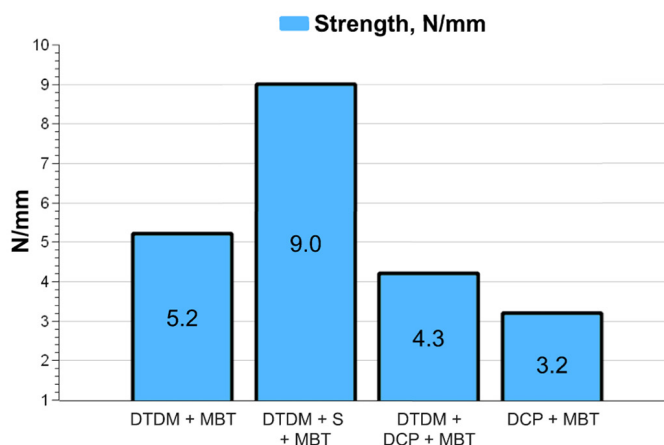


Fig. 4. Peel strength diagram of UHMWPE from rubbers depending on the composition of the curing group

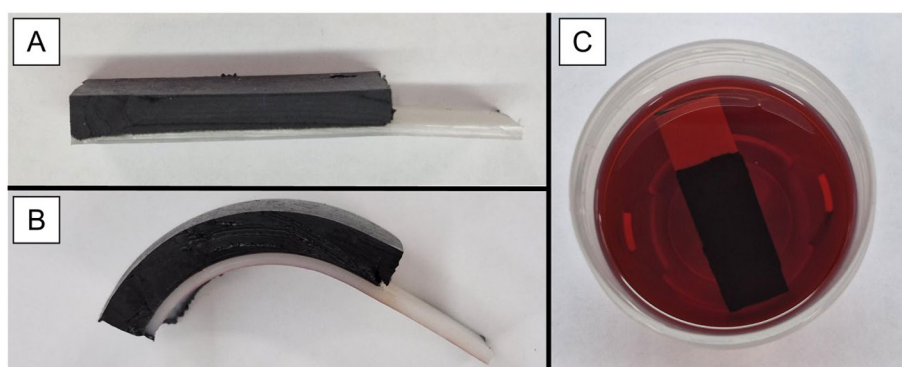


Fig. 5. Immersion test of the bilayer material in AMG-10 oil: a) Initial bilayer material; b) Bilayer material after 30-day immersion in oil; c) Immersion of the bilayer sample in oil

Two-layer specimens were aged in AMG-10 oil for 30 days at 23 °C to indirectly assess the bond strength at the rubber-UHMWPE interface. The study aimed to verify chemical interaction at the interface and is presented in Fig. 5. Visual analysis of the two-layer specimen after oil aging showed no signs of delamination at the UHMWPE-rubber interface, indicating the formation of stable covalent bonds between the materials. The radical crosslinking process, initiated by the peroxide compound, not only leads to the formation of crosslinks within the rubber matrix but also promotes chemical interaction at the interface with UHMWPE during joint hot pressing. Interfacial crosslinking is accompanied by the formation of strong C–C bonds at the boundary between rubber and UHMWPE (Fig. 1). Fig. 5b shows deformation of UHMWPE due to rubber swelling, rather than interfacial delamination, indicating high bond energy between the materials. This effect confirms the presence of covalent bonds and strong interfacial adhesion. As a result, the composite demonstrates resistance to delamination even under prolonged contact with hydrocarbon media.

Fig. 6 presents the infrared spectra of rubbers and the UHMWPE-rubber interfacial boundary, depending on the composition of the vulcanizing group. The IR spectra of BNKS-18 AMN-based rubbers and their composites with UHMWPE demonstrate key differences. In the rubber spectra, a band

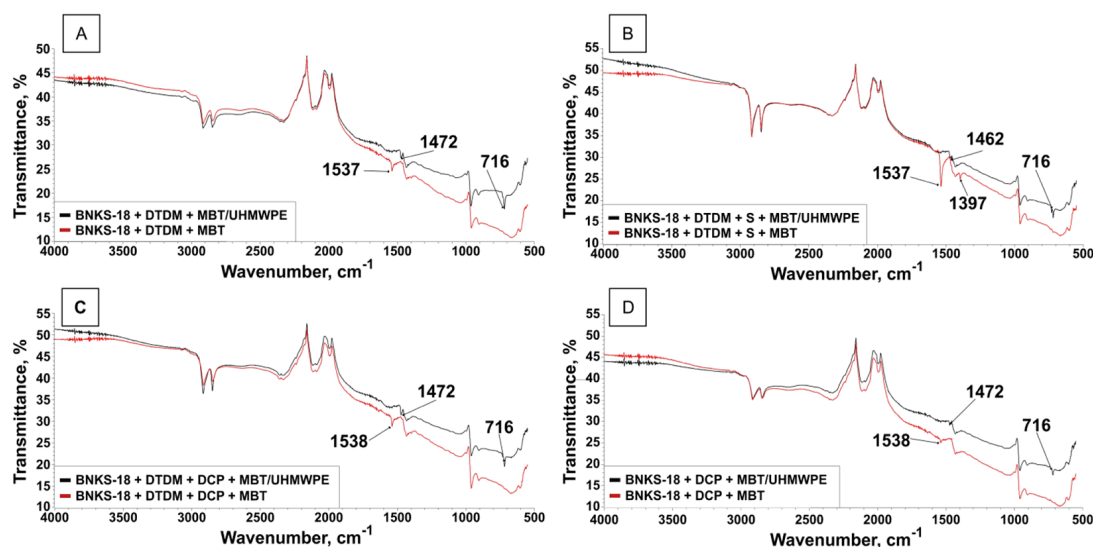


Fig. 6. FTIR spectra of rubber samples and rubber/UHMWPE composites: a) BNKS-18+DTDM+MBT; b) BNKS-18+DTDM+S+MBT; c) BNKS-18+DTDM+DCP+MBT; d) BNKS-18+DCP+MBT

at 1537 cm^{-1} is observed, corresponding to deformation vibrations of NH_3^+ . This is characteristic of the rubber's nitrile groups, which participate in forming intermolecular interactions during vulcanization. In the BNKS-18+DTDM+S+MBT sample (Fig. 6b), a peak at 1397 cm^{-1} appears, associated with the formation of sulfide bonds that create a dense network structure, increasing the material's rigidity. In the composite with UHMWPE, additional peaks emerge: the band at 1472 cm^{-1} is attributed to deformation vibrations of CH_2 -groups, typical for polyethylene [12, 13]. The presence of this band confirms UHMWPE within the structure. The peak at 716 cm^{-1} corresponds to rocking vibrations of CH_2 in the crystalline phase of polyethylene.

The IR spectroscopy method allowed the identification of characteristic peaks corresponding to nitrile rubbers and UHMWPE. Upon introducing sulfur into the system, an additional peak appears, indicating chemical interaction or changes in the rubber structure. The investigation did not record changes in the spectra that could indicate interfacial processes at the rubber-UHMWPE boundary, suggesting the method's limited sensitivity to these specific interface phenomena.

Fig. 7 presents micrographs of the bulk rubber samples and UHMWPE. The surface of the BNKS-18+DTDM+MBT sample (Fig. 7a) is characterized by an amorphous structure with low roughness, typical for weakly cross-linked rubbers exhibiting high elasticity and low strength properties. The obtained physical and mechanical data indicate that DTDM with MBT failed to provide a sufficient number of crosslinks between rubber macromolecules in the absence of vulcanizing agents. Microstructural investigation of the BNKS-18+DTDM+S+MBT sample (Fig. 7b) revealed the formation of a homogeneous rubber structure with sharp-edged relief patterns. The use of sulfur combined with vulcanization accelerators promotes the formation of a sulfide network with high crosslink density and limited mobility of rubber macromolecules, which is confirmed by its physical and mechanical properties. In the BNKS-18+DTDM+DCP+MBT sample (Fig. 7c), the formation of "spherulitic clusters" $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ in diameter was observed. Their appearance is presumably associated with the high segmental mobility of rubber macromolecules, supported by its high

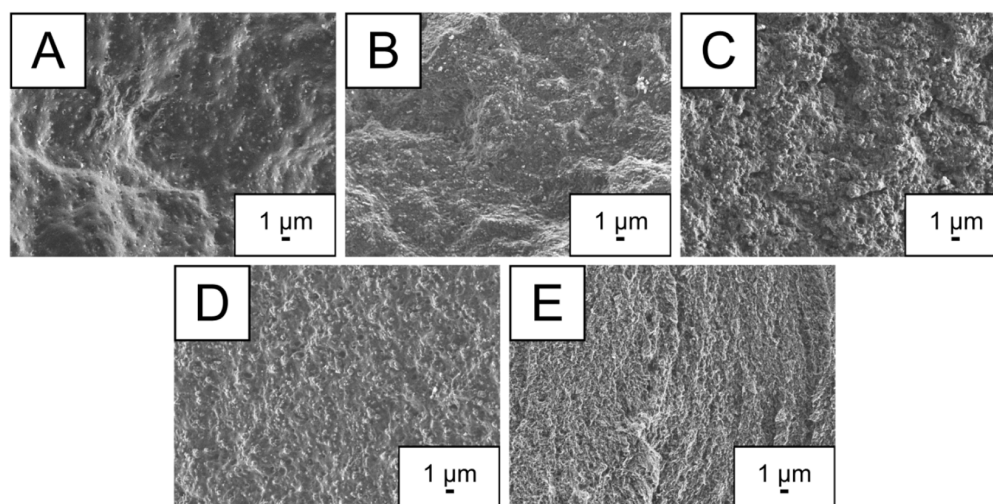


Fig. 7. Bulk microstructure of the samples: a) BNKS-18+DTDM+MBT; b) BNKS-18+DTDM+S+MBT; c) BNKS-18+DTDM+DCP+MBT; d) BNKS-18+DCP+MBT; e) UHMWPE

elongation at break. The surface of the BNKS-18+DCP+MBT sample (Fig. 7d) exhibits a porous and loose structure. The absence of DTDM as an additional accelerator slows down vulcanization kinetics, reducing the efficiency of crosslink formation. As known from literature [14], peroxide vulcanization without appropriate co-agents limits the depth of crosslinking in the rubber matrix. Visibly pronounced porosity indicates a heterogeneous polymer network. The micrograph of UHMWPE (Fig. 7e) demonstrates an oriented lamellar structure with distinct molecular alignment. This morphology is characteristic of UHMWPE, which possesses a high degree of crystallinity [15]. Due to high chain orientation and dense packing of crystallites, the material exhibits high strength characteristics.

Fig. 8 shows microstructures of the UHMWPE-rubber interfacial boundaries depending on the vulcanizing system composition. Microstructural studies of interfacial boundaries revealed significant differences depending on the vulcanizing system composition, which correlates with the results of the two-layer sample delamination testing. In the UHMWPE with BNKS-18+DTDM+MBT system (Fig. 8a), a structure with a limited number of interfacial fibrils and micro-delamination zones is observed. The introduction of sulfur promotes sulfide bond formation in the bulk of the BNKS-18+DTDM+S+MBT rubber (Fig. 8b), increasing the matrix's cohesive strength, which reflects on adhesion to UHMWPE. However, complete elimination of micro-delaminations does not occur. The observed adhesive delamination indicates insufficient strength of the UHMWPE-rubber matrix interfacial bonding. This failure mode suggests limited molecular-level interaction between the polymers and insufficient efficiency of the applied vulcanization system. The most effective system, BNKS-18+DTDM+DCP+MBT (Fig. 8c), demonstrates an interfacial layer without micro-delaminations due to the radical crosslinking mechanism initiated by DCP. In contrast, the BNKS-18+DCP+MBT composition (Fig. 8d), despite the presence of the peroxide agent, shows low adhesive bond strength due to the absence of the DTDM vulcanization accelerator. This results in reduced tear strength of the rubber.

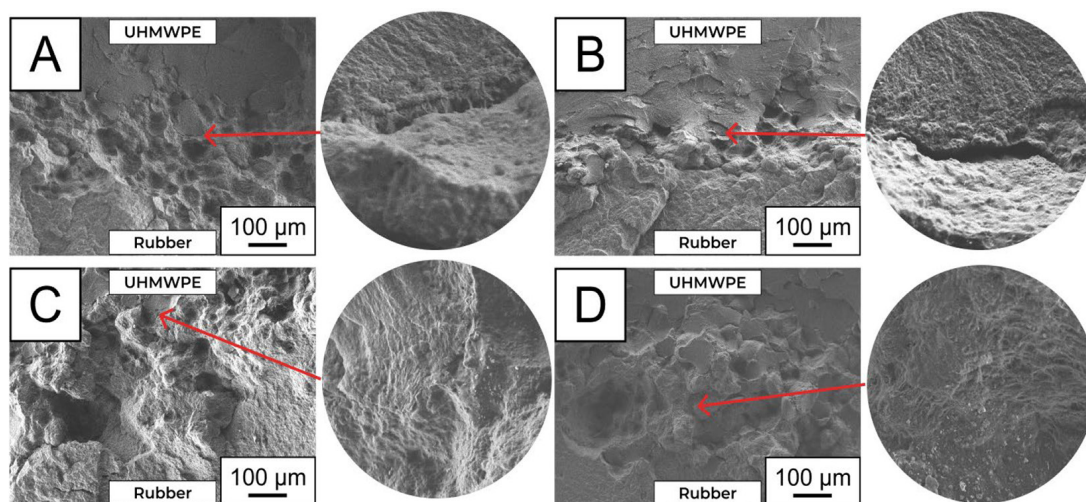


Fig. 8. Microstructure boundary between UHMWPE and rubbers: a) BNKS-18+DTDM+MBT; b) BNKS-18+DTDM+S+MBT; c) BNKS-18+DTDM+DCP+MBT; d) BNKS-18+DCP+MBT

Conclusion

The conducted study established the relationship between the composition of the vulcanizing system and the properties of rubbers and their adhesive interaction with UHMWPE.

1. Comparative analysis of various formulations revealed that optimal physical and mechanical properties of the elastomer are achieved using DCP and sulfur combined with vulcanization accelerators. This composition provides the highest strength and elongation values, associated with the formation of an optimal crosslinked structure featuring high density of crosslinks between rubber macromolecules;

2. Investigation of the adhesive strength of UHMWPE/BNKS-18 bilayer materials showed that the DTDM+S+MBT vulcanizing system provides the highest peel strength value; but the destruction is of an adhesive nature. In contrast, the DCP+DTDM+MBT formulation exhibits moderate adhesion strength to UHMWPE but fails cohesively during delamination;

3. Aging of the bilayer sample with the DCP+DTDM+MBT vulcanizing system in AMG-10 synthetic oil for 30 days demonstrated stability of the interfacial contact. The absence of delamination indirectly indicates the formation of strong covalent bonds resistant to hydrocarbon media. The shift of the deformation zone from the interface into the UHMWPE bulk is particularly indicative of strong interfacial bonding;

4. FTIR spectroscopy identified characteristic peaks of nitrile rubber and UHMWPE. Introduction of sulfur into the rubber compound generates a new peak indicating chemical interaction. However, no significant changes were detected at the rubber-UHMWPE interface, suggesting the method's limited sensitivity to interfacial processes;

5. Micrographs of bulk and interfacial microstructures demonstrated that only with effective crosslinking agents is a dense, homogeneous structure with pronounced interfacial bonding formed. Specifically, DCP-containing formulations ensured tight contact between UHMWPE and rubber without micro-delaminations.

Thus, the choice of vulcanizing system significantly affects the performance characteristics of rubbers and their adhesion to UHMWPE. Peroxide systems with optimized accelerator composition demonstrate the greatest potential for creating high-performance composites.

References

- [1] Kruzalak J., Hlozekova K., Kvasnickova A., Tomanova K., Hudec I. Application of Sulfur and Peroxide Curing Systems for Cross-Linking of Rubber Composites Filled with Calcium Lignosulfonate. *Polymers* 2022. Vol. 14(9), P. 1921. DOI: 10.3390/polym14091921
- [2] Peidاهش H., Nogellová Z., Chodák I. Effects of Peroxide and Sulfur Curing Systems on Physical and Mechanical Properties of Nitrile Rubber Composites: A Comparative Study. *Materials* 2024. Vol. 17(1), P. 71. DOI: 10.3390/ma17010071
- [3] He J., Wang Y., Qian Y., Guo J., Lu J., Yang W. Surface Modification of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene and Applications: A Review. *Polymers* 2024. Vol. 16(23), P. 3431. DOI: 10.3390/polym16233431
- [4] Abdul Samad M. Recent Advances in UHMWPE/UHMWPE Nanocomposite/UHMWPE Hybrid Nanocomposite Polymer Coatings for Tribological Applications: A Comprehensive Review. *Polymers* 2021. Vol. 13(4), P. 608. DOI: 10.3390/polym13040608
- [5] Chen X., Wang X., Feng Y., Qu J., Yu D., Cao C., Chen X. Enhancing Chain Mobility of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene by Regulating Residence Time under a Consecutive Elongational Flow for Improved Processability. *Polymers* 2021. Vol. 13(13), P. 2192. DOI: 10.3390/polym13132192
- [6] Dyakonov A.A., Vasilev A.P., Danilova S.N., Okhlopko A.A., Tarasova P.N., Lazareva N.N., Ushkanov A.A., Tuisov A.G., Kychkin A.K., Vinokurov P.V. Two-Layer Rubber-Based Composite Material and UHMWPE with High Wear Resistance. *Materials* 2022. Vol. 15(13), P. 4678. DOI: 10.3390/ma15134678
- [7] Akbarian D., Hamed H., Damirchi B., Yilmaz D.E., Penrod K., Woodward W.H.H., Moore J., Lanagan M.T., van Duin A.C.T. Atomistic-scale insights into the crosslinking of polyethylene induced by peroxides. *Polymer* 2019. Vol. 183, P. 121901. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121901.
- [8] Cardoso P.S.M., Ueki M. M., Barbosa J.D.V., Garcia Filho F.C., Lazarus B., Azevedo J.B. The Effect of Dialkyl Peroxide Crosslinking on the Properties of LLDPE and UHMWPE. *Polymers* 2021. Vol. 13(18), P. 3062. DOI: 10.3390/polym13183062
- [9] Gul R.M., Doshi B. N., Oral E., Muratoglu O. K. Surface Cross-Linked UHMWPE Using Peroxides. *Journal of Orthopaedic Research* 2017. Vol. 35(11), P. 2551–2556. DOI: 10.1002/jor.23569
- [10] Cardoso P.S.M., Ueki M. M., Barbosa J.D.V., Garcia Filho F.C., Lazarus B.S., Azevedo J.B. The Effect of Dialkyl Peroxide Crosslinking on the Properties of LLDPE and UHMWPE. *Polymers* 2021. Vol. 13(18), P. 3062. DOI: 10.3390/polym13183062
- [11] Muratoglu O.K., Asik M.D., Nepple C. M., Wannomae K. K., Micheli B. R., Connolly R. L., Oral E. Di-cumyl peroxide cross-linked UHMWPE/vitamin-E blend for total joint arthroplasty implants. *Journal of Orthopaedic Research®* 2024. Vol. 42(2), P. 306–316. DOI: 10.1002/jor.25679
- [12] Puppulin L., Miura Y., Casagrande E., Hasegawa M., Marunaka Y., Tone S., Sudo A., Pezzotti G. Validation of a protocol based on Raman and infrared spectroscopies to nondestructively estimate

the oxidative degradation of UHMWPE used in total joint arthroplasty. *Acta Biomaterialia* 2016. Vol. 38, P. 168–178. DOI: 10.1016/j.actbio.2016.04.040

[13] Azam A.M., Ali A., Khan H., Yasin T., Mehmood M.S. Analysis of degradation in UHMWPE: a comparative study among the various commercial and laboratory grades UHMWPE. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2016. Vol. 146(1), P. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/146/1/012025

[14] Zaikin A.E., Akhmetov A.R. Influence of the peroxide vulcanization coagent on the properties of a blend of polypropylene with hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer. *Russ J Appl Chem* 2019. Vol. 92(3), P. 339–346. DOI: 10.1134/S 1070427219030030

[15] Galeski A., Bartczak Z., Vozniak A., Pawlak A., Walkenhorst R. Morphology and Plastic Yielding of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. *Macromolecules* 2020. Vol. 53(14), P. 6063–6077. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b02154

EDN: PXMIAG

УДК 544

Experimental and Theoretical Study of ESI–MS Fragmentation Pathways in Pyrazole Derivatives

Timur Yu. Ivanenko^{a, b*}, Elizaveta S. Kormes^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 28.02.2026, received in revised form 07.05.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. A comprehensive study of N-substituted 4-nitrosopyrazoles was performed using electrospray ionization mass spectrometry (ESI–MS) combined with density functional theory (DFT) calculations. Protonated molecule $[M+H]^+$ were successfully detected, and their fragmentation pathways were systematically investigated. DFT calculations revealed preferential protonation at the pyrazole ring nitrogen (N-1) due to its higher thermodynamic stability compared to oxygen protonation. Key fragmentation pathways involved cleavage of substituent bonds (NO, alkyl groups) while preserving the aromatic pyrazole core. Notably, compounds with bulky phenyl substituents exhibited reduced fragmentation efficiency. Comparative analysis demonstrated that ESI–MS predominantly yields substituent-driven fragmentation, whereas electron ionization leads to complete ring destruction. These findings provide critical insights into the gas-phase behaviour of nitrosopyrazoles and establish a foundation for predicting their mass spectrometric patterns.

Keywords: ESI–MS, DFT, fragmentation mechanism, pyrazole.

Acknowledgements. The present research was funded within the state assignment to the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (FWES-2026–0011). The authors thank Department of Organic Chemistry and Technology of Organic Substances of the M. F. Reshetnev Siberian State University of Science and Technology for help in synthesis and D. A. Masharova for mass-spectrometry research.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: timivonk@gmail.com



Экспериментальное и теоретическое исследование ИЭР путей фрагментации производных пиразола

Т. Ю. Иваненко^{а, б*}, Е. С. Кормес^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Было проведено комплексное исследование N-замещенных 4-нитропиразолов методом масс-спектрометрии с электроспрейной ионизацией (ИЭР) в сочетании с расчётами в рамках теории функционала плотности (ТФП). Протонированные молекулы $[M+H]^+$ были успешно детектированы, а пути их фрагментации систематически изучены. Расчёты методом ТФП показали предпочтительное протонирование по атому азота пиразольного цикла (N-1) из-за его более высокой термодинамической стабильности по сравнению с протонированием по кислороду нитрозо-группы. Ключевые пути первичной фрагментации включали расщепление связей заместителей (NO, алкильных групп) с сохранением ароматического ядра пиразола. Примечательно, что соединения с объёмными фенильными заместителями демонстрируют пониженную эффективность фрагментации. Сравнительный анализ показал, что ИЭР в основном приводит к фрагментации заместителей, в то время как электронная ионизация вызывает полное разрушение цикла. Эти результаты дают важное представление о поведении нитропиразолов в газовой фазе и закладывают основу для прогнозирования их масс-спектрометрических характеристик.

Ключевые слова: ИЭР, ТФП, механизм фрагментации, пиразол.

Благодарности. Исследование проведено в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (FWES-2026–0011). Авторы выражают благодарность кафедре органической химии и технологии органических веществ СибГУ им. М. Ф. Решетнева за помощь в проведении синтезов и Д. А. Машаровой за регистрацию масс-спектров.

Цитирование: Иваненко Т. Ю., Кормес Е. С. Экспериментальное и теоретическое исследование ИЭР путей фрагментации производных пиразола. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 369–378. EDN: PXMIAG

Introduction

Pyrazoles are aromatic heterocyclic compounds comprising three carbon atoms and two nitrogen atoms in their structure. The nitrogen atoms in the pyrazole ring are located at the 1- and 2-positions,

which confers unique chemical properties to this heterocycle. One nitrogen atom, in an sp^2 -hybridized state, contributes two electrons to the π -system, while the second sp^2 -hybridized nitrogen atom donates only one electron. Pyrazoles exhibit tautomerism, existing in two forms (1H-pyrazole and 2H-pyrazole) that differ in the position of the proton [1]. The aromaticity of the pyrazole ring arises from the presence of 6 π -electrons, including 4 electrons from double bonds and 2 electrons from the lone pair of one nitrogen atom. This feature ensures high stability and enables pyrazoles to participate in electrophilic substitution reactions.

Pyrazoles serve as crucial intermediates in the synthesis of complex organic frameworks. They act as building blocks for heterocyclic systems such as indazoles and pyrazolo[1,5-a]pyrimidines, and are widely employed as ligands in coordination reactions, the synthesis of coordination polymers, and functional materials [1–5]. In agriculture, pyrazoles are utilized as pesticides and herbicides due to their ability to inhibit weed and pest growth [6–9].

The broad applications of these compounds necessitate the development of reliable structural elucidation methods. Mass spectrometry, being one of the most informative techniques, enables the identification of pyrazoles based on characteristic fragmentation patterns. However, electron ionization mass spectrometric analysis of nitrosopyrazoles is complicated by extensive molecular ion fragmentation, limiting their detection and accurate identification [10, 11]. The lack of literature data on nitrosopyrazoles studied by soft ionization methods (e.g., electrospray or chemical ionization) hinders the prediction of their behavior under conditions conducive to the formation of stable ions ($[M+H]^+$ or $[M-H]^-$).

One of the major limitations in structural elucidation of small organic molecules stems from the incomplete understanding of fragmentation patterns of protonated molecules in ESI–MS–MS, despite significant advances in studying structure-fragmentation relationships.

For instance, Nissen elucidated a four-center fragmentation mechanism for esters, amines, and amides [12]. Smith comprehensively investigated the ESI–MS–MS behavior of compounds with amine-containing side chains, N-heterocyclic structures (both saturated and unsaturated), and quaternary ammonium species [13, 14]. Thurman et al. conducted extensive studies on the fragmentation and ion formation of three major pesticide classes (herbicides, insecticides, and fungicides), as well as emerging environmental contaminants [15–17]. Meanwhile, Levsen and colleagues systematized mass spectrometric approaches for the structural characterization of aromatic compounds [18, 19].

However, to validate the results, researchers often employ a combined approach integrating ESI–MS with DFT calculations, which provides comprehensive insights into molecular structure and electronic properties. In this study, we demonstrate the efficacy of this methodology using well-characterized compounds historically developed at our institute.

Results and Discussion

The series of N-substituted 4-nitrosopyrazole derivatives was studied, including 1-methyl-3,5-dimethyl-4-nitroso-1H-pyrazole (**Ia**), 1-isopropyl-3,5-dimethyl-4-nitroso-1H-pyrazoles (**Ib**), 1-butyl-3,5-dimethyl-4-nitroso-1H-pyrazoles (**Ic**), 1-benzyl-3,5-dimethyl-4-nitroso-1H-pyrazoles (**Id**), 1-benzyl-3,5-diphenyl-4-nitroso-1H-pyrazole (**IIa**), and 1-isobutyl-3,5-diphenyl-4-nitroso-1H-pyrazole (**IIIa**) (Fig. 1).

DFT calculations were performed to interpret molecular fragmentation pathways and compare bond length/energy changes upon protonation. We presented calculations for **Ia** as an example of

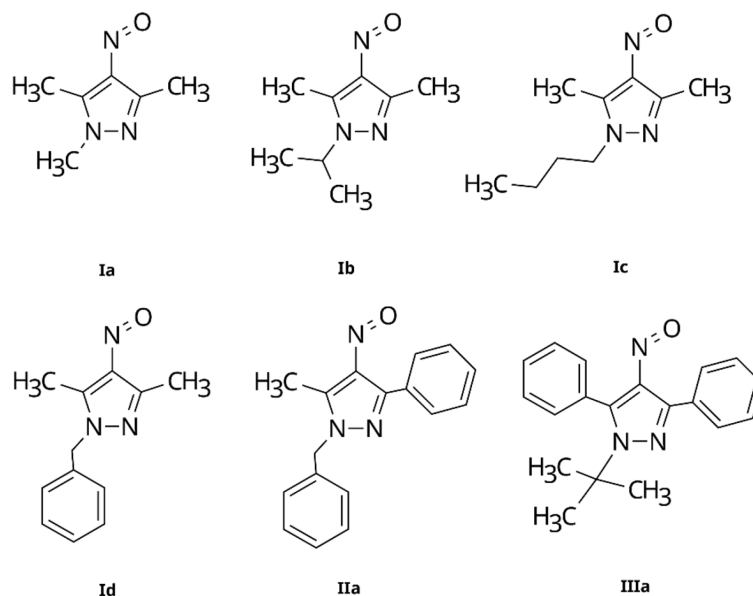


Fig. 1. Structures of investigated compounds

patterns that appear in all compounds. According to the Bond Activation Rule (BAR-rule) [20], the protonation site influences bond length alterations, including those separated by multiple bonds from the protonation center. In neutral nitrosopyrazole, only two protonation sites are possible: the nitrogen (N-1) and oxygen (O-2) atoms. Compound **Ia** was selected as the model system for calculations. Fig. 2 displays the optimized structures of the parent **Ia** and its two possible protonated forms.

Although protonation of the nitroso group might seem more obvious at first glance, the energy difference between the two possible protonated forms was calculated to be 41.59 kJ/mol in favour of ring nitrogen (N-1) protonation. We suggest that the N-protonated form is energetically more stable due to the delocalization of the positive charge across the aromatic ring system. In contrast, protonation at the NO group results in charge localization on the nitroso substituent. Calculations at the level of theory cc-PVDZ/ ω B97X-D3 with dispersion corrections revealed an energy difference exceeding 0.7 kcal/mol (2.93 kJ/mol) [21], clearly indicating that N-1 protonation is energetically more favourable than O-2 protonation.

To analyze the reactivity of the pyrazole derivative, quantum-chemical modeling of the homolytic cleavage of the bonds between substituents and the aromatic ring was performed. The method of scanning the potential energy surface (PES) along the bond cleavage coordinates revealed the process to be multistage. At the initial stage, the most energetically favorable pathway is the homolytic cleavage of the nitroso group (Table 1). The calculated PES profile indicates that this pathway is characterized by a lower energy barrier compared to alternative cleavage routes of other bonds within the studied conformational space. As a result of this reaction, a pair of radical species is formed: a nitroxyl radical ($\bullet\text{N}=\text{O}$) and a radical cation of the pyrazole ring. The radical nature of the generated fragments was confirmed by analyzing the Löwdin spin density distribution. The total spin densities localized on each of the formed fragments are close to unity (≈ 1.00), which serves as direct evidence for the localization of one unpaired electron on each fragment and confirms the homolytic character of the bond cleavage (Fig. 3).

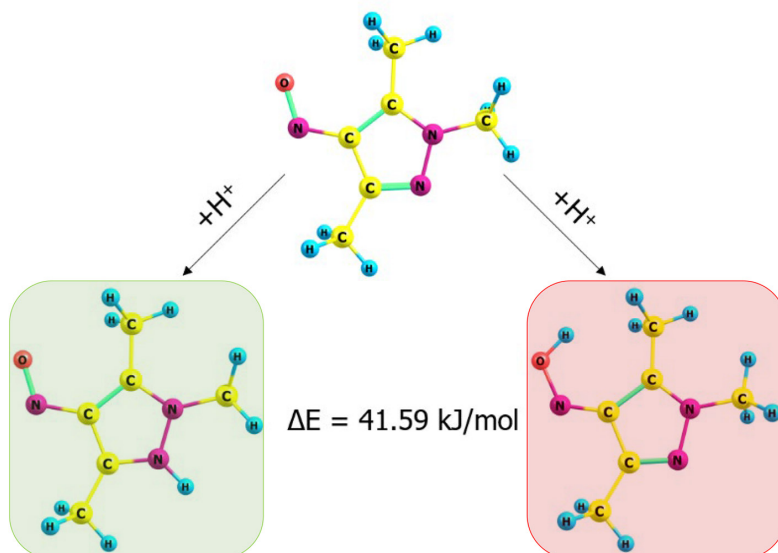


Fig. 2. Optimized structures of neutral **1a** (upper) and two protonated forms (downer)

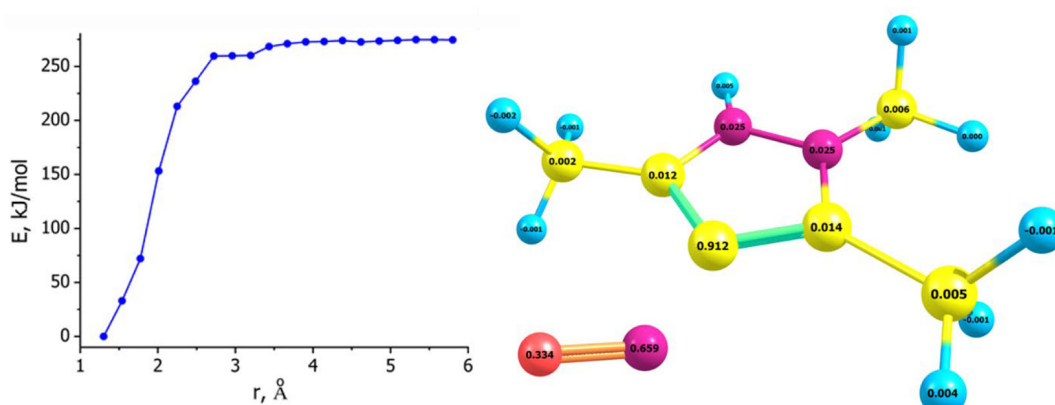


Fig. 3. Potential energy profile as a function of the C–NO bond length for the homolytic cleavage in **1a** (left) and Löwdin spin density distribution (right) calculated at the ω B97X-D3/cc-pVDZ level of theory

The subsequent fragmentation process following protonation in ESI–MS is clearly shown in Fig. 4. A comparison of fragment ions of protonated 4-nitrosopyrazoles is presented in Table 2. The formation of fragment ions likely proceeds through several pathways: 1) Protonation of the pyrazole nitrogen followed by alkyl group elimination yielding the radical cation $[M+H-Alk]^+\bullet$; 2) Protonation of the pyrazole nitrogen with subsequent NO loss forming the radical cation $[M+H-NO]^+\bullet$; 3) Protonation of the pyrazole nitrogen followed by methyl radical elimination producing the cation $[M+H-CH_3]^+$.

Due to the stability of its aromatic system, the pyrazole ring exhibits low fragmentation propensity, with decomposition primarily occurring at the substituents. Elongation of the N–CH₃ (299.8 kJ/mol) and C–NO (274.3 kJ/mol) bonds in the N-protonated form indicates their increased lability. While mass spectrometric data confirm the formation of corresponding fragment ions, bond dissociation

Table 1. Bond energy of N-1 protonated **Ia** calculated by PES scanning

Bond	E, kJ/mol
N-CH ₃	299,7623
C-NO	274,3395
C3-CH ₃	474,2065
C5-CH ₃	472,6006

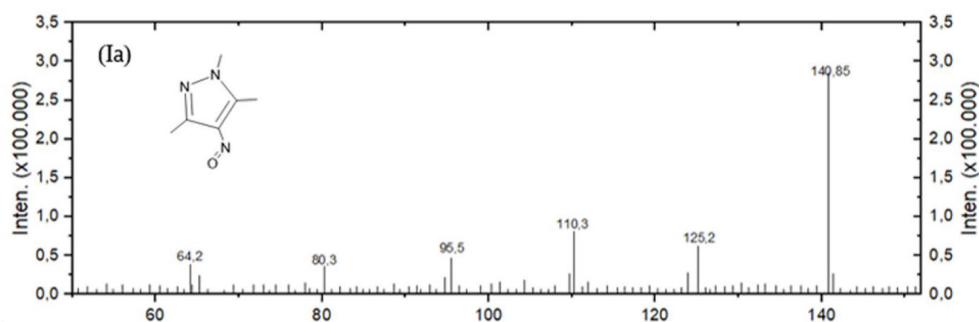
Fig. 4. ESI-MS spectra of **Ia**

Table 2. ESI-MS data of protonated compounds

Compound	m/z (I _{ref} ,%)		
	[M+H-NO] ⁺ •	[M+H-CH ₃] ⁺ •	[M+H-Alk] ⁺ •
Ia	110,30 (27,18)	125,20 (20,58)	125,20 (20,58)
Ib	138,25 (19,50)	152,60 (30)	126,60 (5)
Ic	152,6 (66,11)	167,9 (27,51)	125,00 (14,59)
Id	186,30 (50)	201,40 (22)	125,35 (16)
IIa	248,25 (17,24)	263,30 (22,47)	187,20 (20)
IIIa	276,05 (14,52)	291,85 (18,18)	249,30 (43,64)

energy is not the sole factor governing fragmentation pathways. Charge localization and steric factors also play significant roles. This accounts for the presence of [M+H-CH₃]⁺• peaks in mass spectra, corresponding to cleavage of the stronger C-CH₃ bond (472.1 kJ/mol), though their intensity remains lower compared to [M+H-NO]⁺• and [M+H-Alk]⁺• peaks. The proposed primary fragmentation pathways for N-substituted 4-nitrosopyrazoles (where R^{2,3}=Me for **Ia-d**; R²=Me, R³=Ph for **IIa**; R^{2,3}=Ph for **IIIa**) are illustrated in Fig. 5.

Fragment ions characteristic of compound **Ia** were also observed for other N-substituted nitrosopyrazoles (**Ib**, **IIIa**). The most intense peaks correspond to fragmentation with NO group elimination [M+H-NO]⁺• (pathway 2). However, for compounds **IIa** and **IIIa** containing bulky phenyl

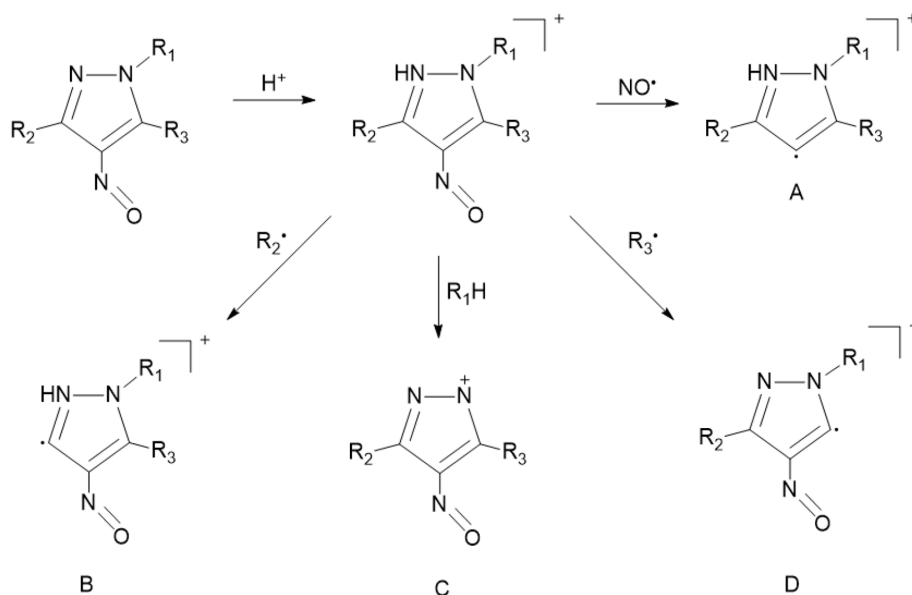
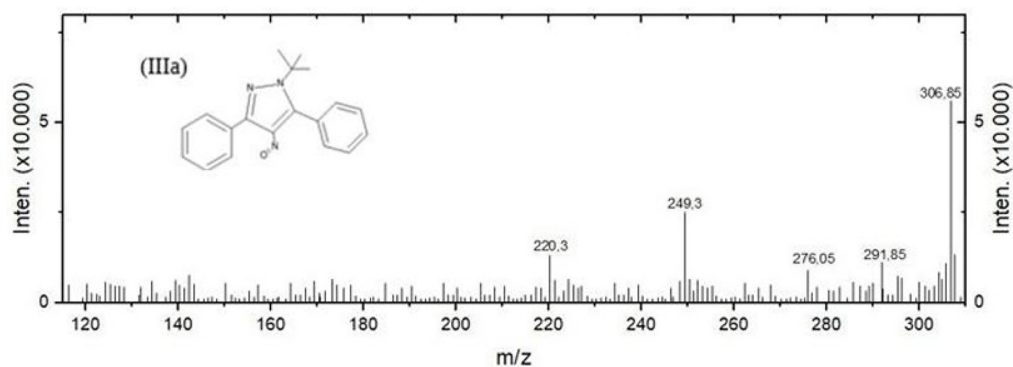


Fig 5. Scheme of primary fragmentation pathways

Fig. 6. ESI-MS spectra of **IIIa**

substituents at the 3- and 5-positions of the pyrazole ring, the peak intensity decreases (Fig. 6). All studied compounds exhibited fragmentation involving elimination of alkyl groups from the pyrazole nitrogen (pathway 1). For branched alkyl substituents (**Ib–c**), the intensity of corresponding ions was reduced due to neutral alkene formation during fragmentation.

The proposed fragmentation pathways of N-substituted 4-nitrosopyrazoles in the case of electrospray ionization differ from those characteristic of electron impact. By electron ionization, fragmentation of the pyrazole ring is observed, characterized by two main processes: the elimination of a neutral HCN molecule and the loss of an N_2 molecule. In electron impact, the pyrazole ring undergoes fragmentation with the formation of the characteristic $C_3H_2^+$ ion ($m/z = 38$), indicating complete destruction of the aromatic system.

Experimental

All compounds were synthesized according to the procedure described in [22].

Mass spectrometric investigations were conducted using Shimadzu LC/MS-2020 quadrupole chromatograph system comprising an SIL-20AD autosampler, a RAPTOR ARC-18 column (100 mm x 2.1 mm ID; 1.0 μ m particle size). The analysis employed acetonitrile as mobile phase in isocratic mode with the following parameters: flow rate 0.1 mL/min, column temperature 40°C, injection volume 5 μ L, capillary voltage 1.0 kV, cone voltage 40V, ion source temperature 350°C, nitrogen nebulizer gas flow 1.5 L/min. To enhanced protonation efficiency, 0.1 % formic acid additive was utilized when necessary. All data processing was performed using LabSolution 1.2 and OriginPro 10.1 software suites.

Quantum-chemical estimations were computed with a temperature of 298 K. The optimization of geometry was performed by density functional theory (DFT) with the hybrid meta-GGA ω B97X density functional [23] under Grimme's empirical correction (D3) [24] approach in the ORCA 6.0.1 software package [25]. The full electron cc-PVDZ basis set was chosen for all atoms [26]. To verify that the obtained structures corresponded to potential energy minima, vibrational frequency calculations were performed. The structure was considered valid when no imaginary frequencies were present. The scanning of potential energy surface was performed to determine bond dissociation energy. The atoms forming the substituent were selected as independent fragments. The calculation included geometry optimization and energy calculations for each intermediate structure up to the moment of substituent cleavage from the pyrazole ring. The resulting data on the dependence of the total energy of the system on bond lengths were used to visualize the reaction profile.

Conclusion

Mass spectra of N-substituted 4-nitrosopyrazoles were acquired using electrospray ionization (ESI) in positive ion mode, with corresponding protonated molecule $[M+H]^+$ being identified. The study revealed the principal fragmentation pathways of these compounds. Density functional theory (DFT) calculations confirmed that protonation predominantly occurs at the pyrazole ring nitrogen atom (N-1), which is attributed to the greater thermodynamic stability of this protonation site.

The results demonstrate that ESI–MS fragmentation primarily involves cleavage of substituent bonds while preserving the aromatic pyrazole core, whereas electron ionization leads to complete destruction of the cyclic system. These findings highlight the significant impact of ionization method on the fragmentation patterns and provide a basis for predicting the mass spectrometric behaviour of nitrosopyrazole derivatives.

References

- [1] Kucukguzel S. G., Senkarden S. Recent advances in bioactive pyrazoles. *European Journal of medicinal chemistry*, 2015, 97, 786–815. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.11.059
- [2] Benaamane N. Nedjar-Kolli B., Bentarzi Y., Hammal L., Geronikaki A., Eleftheriou P., Lagunin A. Synthesis and in silico biological activity evaluation of new N-substituted pyrazolo-oxazin-2-one systems. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2008,, 16, 3059–3066. DOI: 10.1016/j.bmc.2007.12.033
- [3] Okamoto M., Sakai M., Goto Y., Salim M. T., Baba C., Goto K., Watashi K., Shimotohno K., Baba M. Anti-bovine viral diarrhoea virus and hepatitis C virus activity of the cyclooxygenase inhibitor SC-560. *Antiviral Chemistry and Chemotherapy*, 2009, 20, 47–54. DOI: 10.3851/IMP1372

- [4] Benabbo A., Elboutaybi M., Bourassi L., Elkodadi M., Merimi I., Touzani R., Bahari Z., Challioui A., Alzahrani A. Y., Hammouti B., Sija M. Advanced pyrazole-metal salt complexes for efficient oxidation of 2,6-dimethylphenol. *Interactions*, 2025, 246, 15–37. DOI: 10.1007/s10751-024-02241-0
- [5] Alam M. Z., Mohasin M., Ahmad S., Salma U., Khan S. A. A mini review: highly sensitive and selective pyrazole/pyrazoline fluorescent probes for detection of Hg^{2+} ions in aqueous medium. *Journal of coordinational chemistry*, 2025, 77, 1–19. DOI: 10.1080/00958972.2025.2451669
- [6] Brinez-Ortega E., Sanchez-Mora A., Macias M. A., Brandao P. F. B., Chaparro D., Morales D., Burgos A. E. Synthesis of Pd(II) and Ag(I) complexes with pyrazole thiosemicarbazone: Characterization of the molecular structure by DFT/X-ray diffraction, in vitro antibacterial activity and molecular docking study. *Journal of molecular structure*, 2025, 1332, 141557–141563. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.141557>
- [7] Hou J., Wang N., Hu C., Yang L., Wang X., Li J. Reshuffling the risk values of pesticides in surface-groundwater systems: Evidence from mining intensity and hydrogeological vulnerabilities. *Science of The Total Environment*, 2025, 967, 178755–178762. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2025.178755
- [8] Yum, W.-Q., Zhao L.-X., Zhang P.-X., Jia L., Zhao D.-M., Ye F. Pharmacophore Recombination Design, Synthesis, and Bioactivity of Ester-Substituted Pyrazole Purine Derivatives as Herbicide Safeners. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2025, 73, 3341–3352. DOI: 10.1021/acs.jafc.4c07027
- [9] Du T., Lu S., Zhu Z., Zhu M., Zhang Y., Zhang J., Chen J. Pyrazole derivatives: Recent advances in discovery and development of pesticides. *Chinese Chemical Letters*, 2025, 36, 110912–110920. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2025.110912>
- [10] Thuijl V., Klebe J., van Houte J. J. The mass spectra of some pyrazole. *Organic Mass Spectrometry*, 1970, 3(12), 1549–1559. <https://doi.org/10.1002/oms.1210031213>
- [11] Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. *Масс-спектрометрия органических соединений*. М.: Химия, 1986. 312 с. [Vulfson N. S., Zaikin V. G., and Mikaya A. I. *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Moscow: Khimiya, 1986. 312 p.]
- [12] Niessen W. M. A. Structure elucidation by LC–MS. *Foreword Analysis*, 2000, 28, 885–887. <https://doi.org/10.1051/analysis:2000280885>
- [13] Smyth W. F. Recent studies on the electrospray ionisation mass spectrometric behaviour of selected nitrogen-containing drug molecules and its application to drug analysis using liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 2005, 824, 1–20 <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2005.07.018>
- [14] Joyce C., Smyth W. F., Ramachandran V. N., O’Kane E., Coulter D. J. The characterisation of selected drugs with amine-containing side chains using electrospray ionisation and ion trap mass spectrometry and their determination by HPLC–ESI–MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, 36, 465–476. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2004.07.026>
- [15] Thurman E. M., Ferrer I., Pozo O. J., Sancho J. V., Hernandez F. The even-electron rule in electrospray mass spectra of pesticides. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2007, 21, 3855–3868 DOI: 10.1002/rcm.3271
- [16] Ferrer I., Thurman E. M. Liquid chromatography/time-of-flight/mass spectrometry (LC/TOF/MS) for the analysis of emerging contaminants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22, 750–756. [https://doi.org/10.1016/S 0165-9936\(03\)01013-6](https://doi.org/10.1016/S 0165-9936(03)01013-6)

- [17] Ferrer I., Thurman E. M. Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, MS/MS and Time of Flight MS. *ACS Symposium Series*, Vol. 850. <https://doi.org/10.1021/bk-2003-0850>
- [18] Levsen K., Schiebel H.-M., Terlouw J. K., Jobst K. J., Elend M., Preib A., Thiele H., Ingendon A. Even-electron ions: a systematic study of the neutral species lost in the dissociation of quasi-molecular ions. *Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 42, 1024–1044. <https://doi.org/10.1002/jms.1234>
- [19] Weissberg A., Dagan S. Interpretation of ESI(+)-MS-MS spectra – Towards the identification of “unknowns”. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 299, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.10.024>
- [20] Alcamí M., Mo O., Yanez M. Computational chemistry: A useful (sometimes mandatory) tool in mass spectrometry studies. *Mass spectrometry reviews*, 2001, 20, 195–245. <https://doi.org/10.1002/mas.10005>
- [21] Grimme S. Density functional theory with London dispersion. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2011, 1, 211–228. <https://doi.org/10.1002/wcms.30>
- [22] Bobrova A. V. Synthesis of N-substituted 4-nitrosopyrazoles and their use in adhesive compositions. *Journal of Siberian Federal University: Chemistry*, 2024, 17(1), 59–67. EDN: SZVDZU
- [23] Chai J.-D., Head-Gordon M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6615. <https://doi.org/10.1039/B810189B>
- [24] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132, 154104. DOI: 10.1063/1.3382344
- [25] Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 5.0 WIRES Comput. *Molec. Sci.*, 2022, 12, 1606. <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
- [26] “Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen”, Dunning, Jr., T.H. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1007–1023. <https://doi.org/10.1063/1.456153>

EDN: QAAYOM

УДК 544.478.3

Synthesis of ZSM-11 Nanocrystals via Steam-Assisted Crystallization

Alina A. Bragina^{a*},
Ksenia A. Babina^{a, b}, Ekaterina V. Parkhomchuk^{a, b}

^a*Boriskov Institute of Catalysis
Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Novosibirsk State University
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 26.04.2026, received in revised form 14.05.2026, accepted 22.05.2026

Abstract. ZSM-11 zeolite (Si/Al = 60) with high mesoporosity was synthesized by the steam-assisted crystallization (SAC) method using tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) as the single structure-directing agent. For comparison, ZSM-5 samples were synthesized under identical conditions using tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH). The obtained samples were characterized by powder X-ray diffraction to determine the phase composition, low-temperature nitrogen adsorption/desorption to investigate textural properties, as well as scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (TEM) to study crystal morphology. XRD analysis showed that the samples obtained in the presence of TBAOH represent a pure phase of the MEL framework type zeolite. The low-temperature nitrogen adsorption/desorption method demonstrated high mesoporosity of the samples ($V_{\text{meso}} = 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$). SEM and TEM data indicate that the MEL sample synthesized with an aging step consists of uniform crystals with an average size of approximately 20 nm.

Keywords: zeolites, steam-assisted crystallization, nanocrystals, dry-gel conversion, mesoporosity.

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (FWUR-2024–0036).

Citation: Bragina A. A., Babina K. A., Parkhomchuk E. V. Synthesis of ZSM-11 Nanocrystals via Steam-Assisted Crystallization. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 379–389. EDN: QAAYOM



Синтез нанокристаллов цеолита ZSM-11 методом парофазной кристаллизации

А. А. Брагина^а, К. А. Бабина^{а, б}, Е. В. Пархомчук^{а, б}

^аИнститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

Российская Федерация, Новосибирск

^бНовосибирский государственный университет

Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. Цеолит ZSM-11 ($\text{Si/Al} = 60$) с высокой мезопористостью синтезирован методом парофазной кристаллизации (ПФК) с использованием гидроксида тетрабутиламмония (ТБАОН) в качестве единственного структурообразующего агента. В качестве образцов сравнения в идентичных условиях синтезированы образцы ZSM-5 с использованием гидроксида тетрапропиламмония (ТРАОН). Полученные образцы охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции для определения фазового состава, методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для исследования текстуры, а также методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) для изучения морфологии кристаллов. РФА показал, что образцы, полученные в присутствии ТБАОН, представляют собой чистую фазу цеолита структурного типа MEL. Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показана высокая мезопористость образцов ($V_{\text{meso}} = 0.8 \text{ см}^3/\text{г}$). Данные СЭМ и ПЭМ указывают на то, что образец MEL, полученный со стадией старения, состоит из однородных кристаллов со средним размером около 20 нм.

Ключевые слова: цеолиты, парофазная кристаллизация, нанокристаллы, метод конверсии сухого геля, мезопористость.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (FWUR-2024–0036).

Цитирование: Брагина А. А., Бабина К. А., Пархомчук Е. В. Синтез нанокристаллов цеолита ZSM-11 методом парофазной кристаллизации. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 379–389. EDN: QAAYOM

Введение

ZSM-11 является одним из представителей пентасилового семейства цеолитов. Структуры ZSM-5 (MFI) и ZSM-11 (MEL) очень близки ввиду наличия в структуре одинаковых композитных строительных блоков (mor, cas, mfi(t-pen), mel). Цеолит ZSM-11 имеет схожее с ZSM-5 строение: 3D-структура пересекающихся каналов диаметром 0.55 нм, однако в структуре цеолита ZSM-5 под прямым углом пересекаются прямые и синусоидальные каналы, в то время как в структуре ZSM-11 имеются только прямые каналы. Цеолит ZSM-11 является более эффективным катализатором по сравнению с ZSM-5 в таких процессах, как гидроизомеризация парафинов [1], каталитический пиролиз тяжелых нефтей [2], конверсия метанола в углеводороды [3].

Из-за схожести данных структур получение чистой фазы MEL является комплексной задачей [4, 5]. Для получения чистой фазы MEL используются некоммерческие темплаты, такие как N, N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния гидроксид [6], 1-этил-6-азония-спиро-[5,5]-ундекан [7] или смеси коммерческих темплатов.

Другой проблемой синтетического ZSM-11 является низкая доступность активных кислотных центров цеолита для крупных молекул, что может быть преодолено путем создания развитой мезопористости. Для формирования системы мезопор синтез иерархических цеолитов обычно проводят в присутствии мезопорогенных добавок, таких как бромид цетилтриметиламмония [8] или тозилат [9], а также с использованием пост-синтетической обработки щелочами или четвертичными аммониевыми основаниями [10]. В то же время получение наноразмерных кристаллов цеолитов может способствовать формированию дополнительной пористости за счет образования междолинных мезопор, однако традиционный гидротермальный синтез нанокристаллов неэффективен для промышленного производства цеолитов. Он требует стадии центрифугирования, которая усложняет процесс и приводит к низкому выходу продукта. Принципиально новый подход синтеза нанокристаллов цеолитов – парофазная кристаллизация – впервые описан в 1993 [11]. Цеолиты, полученные предложенным методом, требуют только прокаливании для удаления темплата из микропор. Эта методика упрощает процедуру получения высокомезопористых и наноразмерных цеолитных материалов [12].

Синтез нанокристаллов цеолита ZSM-11 описан не очень широко: например, из очень плотных гелей с периодом кристаллизации около месяца получены образцы, состоящие из микрометровых кристаллов [13], высокомезопористый ZSM-11, представляющий собой агрегаты размером 380–480 нм, состоящими из кристаллов 35–60 нм, получен методом испарения растворителя с использованием гексадецилтриметоксисилана [14]. Также образцы силикалита-2 (структурный тип MEL), представленные кристаллами размером 80 нм, получены с использованием ТВАОН методом парофазной кристаллизации при 170 °C в течение 48 ч [15].

В данной работе описан метод синтеза, позволяющий получать высокомезопористые агрегаты из нанокристаллов размером 15–20 нм фазово чистого ZSM-11 ($\text{Si/Al} = 60$) с использованием гидроксида тетрабутиламмония в качестве единственного темплата методом парофазной кристаллизации. Метод синтеза цеолитов представлен в 2023 г. в материалах конференции авторами работы [16].

Экспериментальная часть

Реагенты

Гидроксид тетрабутиламмония (ТВАОН, 40 мас.% водный раствор, Acros), гидроксид тетрапропиламмония (ТРАОН, 40 мас.% водный раствор, Pallov), тетраэтилортосиликат (ТЭОС, Ангара-Реактив, Россия), алюминия нитрат нонагидрат ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$, ООО «АО РЕ-АХИМ»).

Методики синтеза

Метод синтеза образцов нанокристаллов цеолитов ZSM-5 и ZSM-11 заключается в следующих стадиях:

- приготовление геля из смеси TEOS, темплата, раствора нитрата алюминия в необходимом мольном соотношении компонентов;
- процедуры старения – выдерживание геля в автоклаве ($V = 0.15$ л) при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 72 ч;
- высушивание полученного геля при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе в течение 12 ч и его измельчение в ступке;
- обработка сухого геля парами воды (на дно автоклава добавлялась жидкая вода, при нагревании переходящая в газовую фазу) в автоклаве в отсутствие прямого контакта жидкой и твердой фаз при $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч для проведения ПФК;
- высушивание полученного порошка при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч и прокаливание при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов со скоростью нагрева $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для удаления темплата из микропор цеолита.

Мольные соотношения реагентов для синтеза образцов указаны в табл. 1.

Таблица 1. Условия синтеза образцов цеолитов структурного типа MFI и MEL методом ПФК при мольном соотношении реагентов SiO_2 : 0.277Темплат: 0.0083 Al_2O_3 : 10 H_2O

Table 1. Synthesis conditions for zeolites MFI- and MEL-topology via steam-assisted crystallization at molar ratio SiO_2 : 0.277Template: 0.0083 Al_2O_3 : 10 H_2O

Образец	Темплат	Старение	$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}}, \text{г}$
MFI_a	ТРАОН	+	0.8
MFI_a_0			0
MFI_w			0.8
MFI_w_0			0
MEL_a	ТВАОН	-	0.8
MEL_a_0			0
MEL_w			0.8
MEL_w_0			0

Физико-химические свойства цеолитов

Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра ARLX'TRA, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, фокусировка по Брэггу-Брентано. Относительную кристалличность оценивали через отношение интегральных интенсивностей в диапазоне $2\theta = 22.5\text{--}25.2^{\circ}$ образцов одной серии. Морфологию и размер кристаллов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi Regulus SU 8230 FESEM (Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением 10 кВ, в режимах вторичных электронов с использованием Urper детектора, позволяющего получать микроскопические изображения в топографическом контрасте. При нанесении образца напыление защитного или токопроводящего слоя не применялось, поскольку это могло бы привести к различным артефактам изображения на высоких увеличениях. Текстульные свойства образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью адсорбционно-

го анализатора QUADRASORB evo (модель QDS-30). Удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали с использованием метода БЭТ, объем микропор ($V_{\text{микро}}$) – методом t -plot, общий объем пор ($V_{\text{сумм}}$) определяли из количества азота, адсорбированного при относительном давлении, близком к единице ($p/p_0 = 0.99$). Предварительно проводили дегазацию образцов в вакууме при 350 °С. Исследование структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) – на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью ПЗС матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, USA). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, USA) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ. Средний размер частиц оценивали по снимкам визуально без применения дополнительного программного обеспечения ($N = 30$, N – количество частиц для оценки размера).

Результаты и обсуждение

Для получения цеолитов структурного типа MEL используют темплат с более длинными заместителями по сравнению с традиционно применяемым для синтеза MFI катионом TPA^+ – катион тетрабутиламмония TBA^+ . В рамках исследования влияния используемого темплата на структуру и морфологию получаемого цеолита синтезирована серия образцов при фиксированном мольном соотношении реагентов (табл. 1). После ПФК проводили прокаливание образцов без предварительной отмывки. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов цеолитов, полученных при соотношении количества добавленной воды к сухому гелю 0.8.

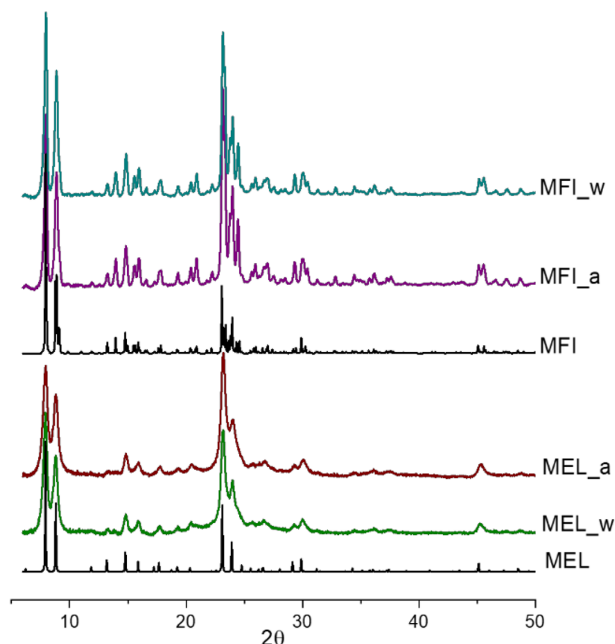


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ZSM-5 и ZSM-11, полученных при $(\text{H}_2\text{O})/m(\text{сухой гел}) = 0.8$

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ZSM-5 and ZSM-11 samples obtained at $(\text{H}_2\text{O})/m(\text{dry gel}) = 0.8$

Благодаря наличию некоторых различий в рентгенограммах ZSM-5 и ZSM-11, эти структурные типы могут быть различимы по данным РФА (референсные расчетные рентгенограммы цеолитов структурных типов MFI и MEL взяты из базы данных Международной Цеолитной Ассоциации – Database of Zeolite Structures, International Zeolite Association). Например, на рентгенограммах в диапазоне углов $2\theta = 45\text{--}46^\circ$ для структуры типа MFI характерен пик с двумя максимумами, в то время как для цеолита типа MEL характерен пик с одним максимумом в диапазоне $45\text{--}46^\circ$ [17]. Кроме того, об отсутствии примеси MFI можно судить по отсутствию плеча в области $23\text{--}25^\circ$. На рентгенограммах образцов MEL_a и MEL_w наблюдается смещенный влево пик с одним максимумом в области $45\text{--}46^\circ$ и отсутствует плечо в диапазоне $23\text{--}25^\circ$ (рис. 1). Следовательно, полученные образцы представляют собой фазово чистые цеолиты с топологией MEL без примесей MFI. На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов цеолитов, полученных в отсутствие добавленной воды в процессе ПФК.

Исследование влияния давления насыщенного водяного пара на ПФК цеолитов показало, что в отсутствие добавленной воды кристаллизация цеолита происходила только для образца MFI_a_0, в процедуру синтеза которого включена стадия старения. В остальных случаях образование кристаллических фаз не наблюдалось (рис. 2). На рис. 2 также представлена рентгенограмма сухого геля для образца MFI_a_0 до проведения ПФК, кристалличность образца составляет около 60 % (табл. 2). Таким образом, можно заключить, что в отсутствие добавленной воды кристаллизация не происходит ни в одном из рассмотренных случаев. Различия в соотношениях интенсивностей для рентгенограмм сухого геля до ПФК и образца после ПФК связаны с проведенным прокаливанием образца перед проведением РФА. Следовательно, в случае сухого геля поры заполнены молекулярным темплатом, а в случае прокаленного образца MFI_a_0 – нет, что и влияет на соотношение интенсивностей рефлексов в районе $5\text{--}10^\circ$. Кристалличность образца MFI_a_0 обусловлена частичной кристаллизацией цеолита в условиях старения геля (90°C , 72 ч), что, по-видимому, связано с более быстрым зародышеобразованием при кристаллизации цеолита структурного типа MFI ввиду более низкой энергии активации зародышеобразования по сравнению с тем же параметром для структурного типа MEL [18]. При проведении кристаллизации цеолитов в присутствии насыщенных паров воды получены высококристаллические образцы, а стадия старения не оказывает влияния на кристалличность, оцененную по данным РФА, образцов в данных условиях (табл. 2).

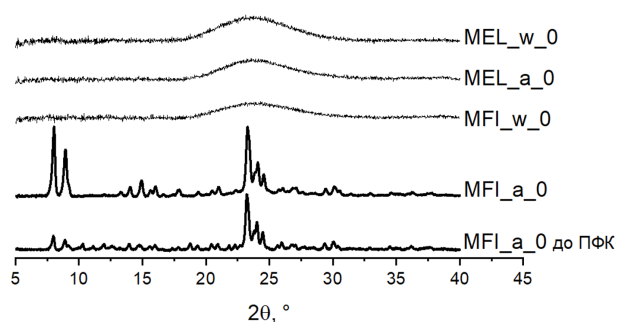


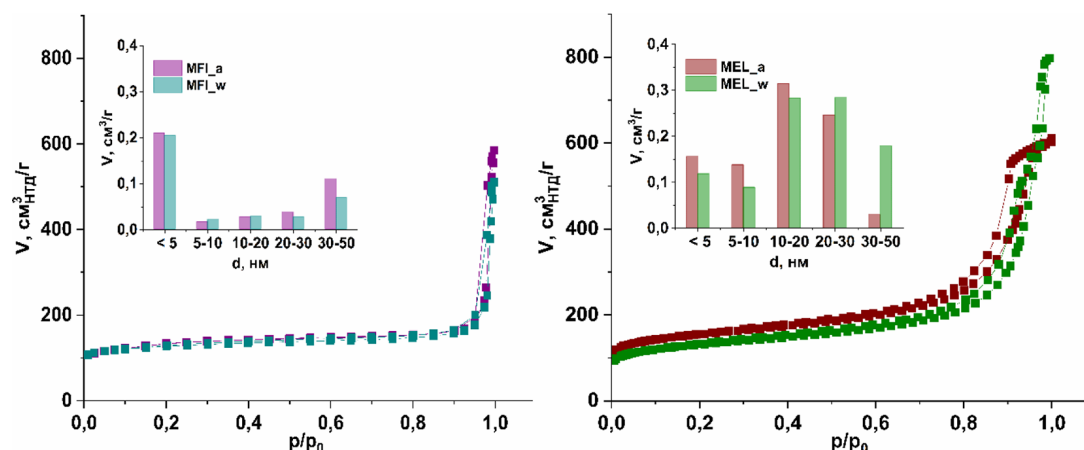
Рис. 2. Рентгенограммы образцов ZSM-5 и ZSM-11, полученных при $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{сухой гель}) = 0$

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZSM-5 and ZSM-11 samples obtained at $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{dry gel}) = 0$

Таблица 2. Относительная кристалличность образцов по данным РФА

Table 2. Relative crystallinity of the samples according to XRD analysis

Образец	Относительная кристалличность, %
MFI_a	100
MFI_a_0	63
MFI_w	98
MFI_w_0	0
MEL_a	100
MEL_a_0	0
MEL_w	97
MEL_w_0	0

Рис. 3. Изотермы и распределения пор по размерам образцов ZSM-5 и ZSM-11, полученных при $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{сухой гель}) = 0.8$ Fig. 3. Isotherms and pore size distributions of ZSM-5 and ZSM-11 samples obtained at $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{dry gel}) = 0.8$

На рис. 3 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцов, полученных со стадией старения в процедуре синтеза и без нее.

Все представленные образцы обладают высокими значениями удельной поверхности и объема мезопор ввиду наличия межкристаллических мезопор в данных образцах (табл. 3).

Текстурные характеристики образцов MFI схожи для обеих процедур синтеза вне зависимости от наличия стадии старения, в данном случае стадия старения приводит к незначительному увеличению объема мезопор в наибольшей степени за счет увеличения объема крупных мезопор (20–50 нм). В случае цеолита MEL можно наблюдать значительные различия в распределении мезопор по размерам и суммарном объеме пор образца при включении стадии старения в процедуру синтеза. Стадия старения позволяет получать образцы с большим объемом микропор, а также приводит к сдвигу распределения мезопор в сторону меньших диаметров, наблюдается увеличение удельной поверхности на 19 %, поверхности мезопор на 15 %, объема микропор на 20 % и среднего размера мезопор на 40 %. Что касается образца MEL_w, в про-

Таблица 3. Текстуальные характеристики образцов, полученных при $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{сухой гель}) = 0.8$ Table 3. Textural properties of the samples obtained at $w(\text{H}_2\text{O})/w(\text{dry gel}) = 0.8$

	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3/\text{г}$	$S_{\text{ext}}, \text{m}^2/\text{г}$	$V_{\text{meso}}, \text{cm}^3/\text{г}$
MEL_a	569	0.12	279	0.77
MEL_w	478	0.10	242	0.81
MFI_a	493	0.16	116	0.24
MFI_w	492	0.16	106	0.19

цедуре синтеза которого отсутствовала стадия старения, наблюдается больший объем мезопор ввиду увеличения объема мезопор большего диаметра, как это можно видеть из распределения мезопор по размерам.

На рис. 4 представлены снимки СЭМ полученных образцов. Для образцов обоих структурных типов можно отметить, что введение в процедуру синтеза стадии старения приводит к получению образца с более однородной морфологией – более узким распределением частиц по размерам (рис. 4, а, б). А отсутствие стадии старения приводит к образованию агломератов из частиц различных размеров в случае MFI (рис. 4, в) и включению более крупных кристаллов в случае структуры MEL (отмечены стрелками на рис. 4, г), что также значительно сказывается и на текстурных характеристиках образцов MEL: стадия старения обеспечивает интенсифика-

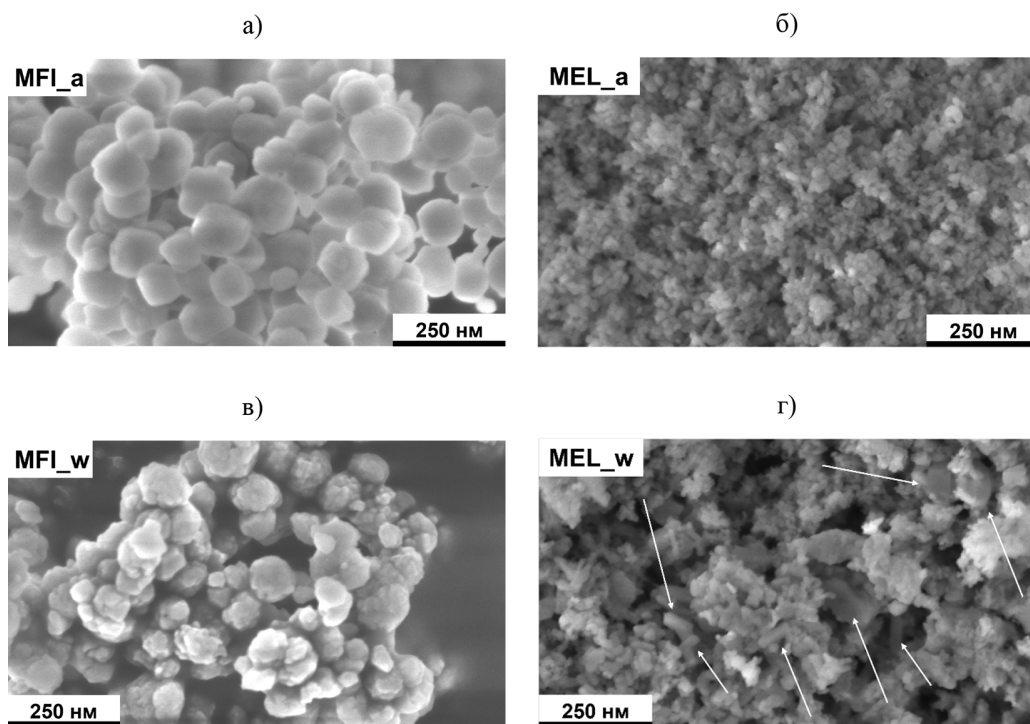


Рис. 4. Снимки СЭМ образцов цеолитов MFI (а, в) и MEL (б, г)

Fig. 4. SEM images of MFI (a, c) and MEL (b, d) zeolite samples

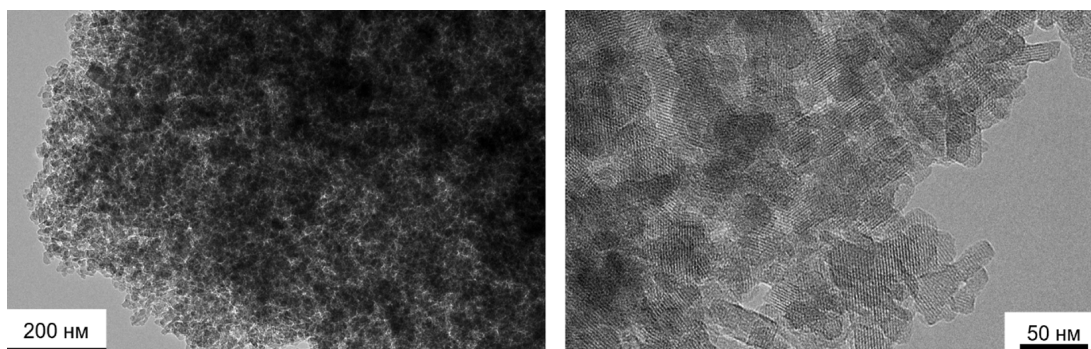


Рис. 5. Снимки ПЭМ образца MEL_a

Fig. 5. TEM images of the MEL_a sample

цию зародышеобразования, тем самым уменьшая дефектность получаемой структуры и приводя к более однородному росту кристаллов цеолитов [19]. В случае отсутствия этой стадии в процедуре синтеза может наблюдаться образование и более крупных мезопор, и более крупных кристаллов цеолитов ввиду возникновения локальных неоднородностей роста кристаллов в системе. Образцы цеолитов ZSM-5 представляют собой псевдосферические частицы размером 50–80 нм.

Образцы цеолитов ZSM-11 представляют собой агломераты из частиц диаметром менее 50 нм, для определения их размеров получены снимки ПЭМ (рис. 5).

Образец MEL_a представляет собой агломераты из частиц 15–20 нм, не имеющих общей кристаллической решетки. Можно заключить, что используемый структурообразующий агент влияет не только на структурный тип получаемого цеолита, но и на размер частиц. Это связано с более эффективной стабилизацией зародыша более крупной молекулой темплата. Более эффективная стабилизация в случае MEL объясняется распределением электронной плотности по длинным заместителям (расстояние $d(C_4-N)$ для $TBA^+ = 5.15 \text{ \AA}$) и тем самым по сравнению с более короткими заместителями (расстояние $d(C_3-N)$ для $TPA^+ = 3.95 \text{ \AA}$) в случае MFI.

Заключение

Проведен сравнительный синтез структурных типов MFI и MEL: при использовании различных темплатов (TPA^+ для MFI и TBA^+ для MEL) при фиксированном соотношении $m(H_2O)/m(\text{сухой гель}) = 0.8$ получены фазово чистые образцы обоих структурных типов. Особый интерес представляет влияние стадии старения. В отсутствие добавленной воды кристаллизация не происходила ни для одного из образцов, за исключением MFI_a_0, где предварительное старение (90°C , 72 ч) привело к частичной (63 %) кристаллизации еще до начала ПФК. Это объясняется более низкой энергией активации зародышеобразования для структуры MFI по сравнению с MEL. Наличие стадии старения в процедуре ПФК с количеством воды $m(H_2O)/m(\text{сухой гель}) = 0.8$ не оказывало значительного влияния на итоговую кристалличность, однако кардинально сказывалось на текстурных характеристиках и морфологии. Для структуры MEL включение стадии старения приводило к формированию более однородных агломератов из частиц

размером 15–20 нм (по данным ПЭМ), увеличению удельной поверхности на 20 %, а также объема микропор и сдвигу распределения размеров мезопор в область меньших диаметров. Для MFI эти эффекты были выражены слабее, хотя старение также способствовало получению более узкого распределения частиц по размерам и незначительному росту объема мезопор. Отсутствие стадии старения в случае MEL приводило к образованию крупных агломератов и включению более крупных кристаллов. Разница в размере частиц MFI и MEL, предположительно, связана с эффективностью стабилизации зародышей темплатом: более крупный катион TBA⁺ (расстояние C₄-N составляет 5.15 Å) стабилизирует зародыши лучше, чем TPA⁺ (расстояние C₃-N составляет 3.95 Å), что и приводит к формированию более мелких кристаллов в случае MEL.

Расшифровка обозначений на рисунках

2θ – удвоенный угол Брэгга (θ) между падающим лучом и отражающей плоскостью кристалла

V – объем

d – диаметр пор

p/p₀ – относительное давление

Список литературы / References

- [1] Zhang L., Liu H., Li X., Xie S., Wang Y., Xin W., Liu S., Xu L. Differences between ZSM-5 and ZSM-11 zeolite catalysts in 1-hexene aromatization and isomerization. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(5), 449–455.
- [2] Waqas M. et al. Development of hierarchical ZSM-11 for synthesis of light olefins from crude oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2025, 185, 106870.
- [3] Kai Y. et al. Effect of framework structure of ZSM-11 and ZSM-5 zeolites on their catalytic performance in the conversion of methanol to olefins. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(11), 1652–1662.
- [4] Piccione P. M., Davis M. E. A new structure-directing agent for the synthesis of pure-phase ZSM-11. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 49(1–3), 163–169.
- [5] Vorobkalo V. A., Popov A. G., Efimov A. V., Bachurina D. O. Physical-Chemical and Catalytic Properties of MEL and MFI Zeolites Obtained by Steam-Assisted Crystallization. *Kinetics and Catalysis*, 2024, 64(9), 1070–1078.
- [6] Terasaki O., Ohsuna T., Sakuma H., Watanabe D., Nakagawa Y., Medrud R. C. Direct Observation of “Pure MEL Type” Zeolite, *Chemistry of Materials*, 1996, 8(2), 463–468.
- [7] Millini R., Berti D., Ghisletti D., Kokotailo G. T., Mar A. Defect-free MEL-type zeolites synthesized in the presence of an azoniaspiro-compound. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, 142, 61–68.
- [8] Liu H., Zhang S., Xie S., Zhang W., Xin W., Liu S., Xu L. Synthesis, characterization, and catalytic performance of hierarchical ZSM-11 zeolite synthesized via dual-template route. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(1), 167–180.
- [9] Chen H. L., Ding J., Wang Y. M. One-step synthesis of mesoporous ZSM-11 composites through a dual-template method. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(1), 308–316.

- [10] Liu W., Li J., Liu Z., Yang Z., Liu X., Tan X., Xu L., Li X., Zhu X. Direct Preparation of *MRE Zeolites with Ultralarge Mesoporosity: Strategy and Working Mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(27), 31756–31765.
- [11] Matsukata M., Nishiyama N., Ueyama K. Synthesis of zeolites under vapor atmosphere. *Microporous Materials*. 1993, 1(3), 219–222.
- [12] Shen K., Qian W., Wang N., Su C., Wei F. Centrifugation-free and high yield synthesis of nanosized H-ZSM-5 and its structure-guided aromatization of methanol to 1,2,4-trimethylbenzene. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, 2(46), 19797–19808.
- [13] Fyfe C. A., Lin Z. S., Tong C., Darton R. J. Simple, efficient syntheses of zeolite ZSM-11 (MEL) at temperatures below 100 °C using very dense gels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 150, 7–13.
- [14] Song W., Liu Z., Liu L., Skov A. L., Song N., Xiong G., Zhu K., Zhou X. A solvent evaporation route towards fabrication of hierarchically porous ZSM-11 with highly accessible mesopores. *RSC Advances*, 2015, 5(39), 31195–31204.
- [15] Cheng Y., Pan S. Preparation and characterization of nanosized silicalite-2 zeolites by steam-assisted dry gel conversion method. *Materials Letters*, 2013, 100, 289–291.
- [16] Брагина А. А., Бабина К. А., Пархомчук Е. В. Синтез нанокристаллического цеолита MEL методом парофазной кристаллизации. *XXI МНК ИХС РАН «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение»*: Тезисы докладов конференции. Санкт-Петербург. 2023. С. 41–43. [Bragina A. A., Babina K. A., Parkhomchuk E. V. Synthesis of nanocrystalline MEL zeolite by steam-assisted crystallization. *Conference Proceedings: YOUNG ISC 2023*. Saint Petersburg, 2023. 41–43]
- [17] Maesen T. L. M., Schenk M., Vlugt T. J. H., Smit B. Differences between MFI- and MEL-Type Zeolites in Paraffin Hydrocracking. *Journal of Catalysis*, 2001, 203(2), 281–291.
- [18] Martens J. A., Jacobs P. A. Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1987, 33, 147–166.
- [19] Khosravi A., King J. A., Maltagliati A., Dopilka A., Kline K., Nguyen T. et al. Coarsening and spinodal decomposition of zeolite linde type A precursor gels aged at low temperatures. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(6), 3224–3230.

EDN: JOBAZG

УДК 541.64+544.15:58.01/08

Lignosulfonate Saponins as foaming Agents in Mineral Flotation Applications

**Galina A. Teptereva^{a*}, Alexander I. Voloshin^b,
Ruslan R. Klimin^a, Ekaterina A. Ivanchina^a**

*^aUfa State Petroleum Technological University
Ufa, Russian Federation*

*^bUfa Institute of Chemistry UFRS RAS
Ufa, Russian Federation*

Received 08.08.2025, received in revised form 29.04.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. The composition and structure of saponins, which belong to the group of terpenoids – substances present in the extractive part of wood after delignification are considered in the article. The carbohydrate part of lignosulfonates from the sulfite delignification method contains the monosaccharide L-rhamnose, as a component of saponins that have foaming properties, which has been determined by thin-layer chromatography method. It has been established that the lignosulfonate produced by the sulfite method has the greatest foaming capacity, in contrast to the neutral-sulfite lignosulfonate. The foaming agent, for which it is proposed to use sulfite lignosulfonate, is necessary for the flotation process of minerals from the composition of natural ores. The contact angles in the «water – foaming agent – mineral» system were measured using the “sessile droplet” method with the use of the “Compass-3D” program to substantiate the use of lignosulfonate as a foaming agent and collector in the composition of a flotation agent. The relative values of the work of adhesion W_{adg} were calculated for assessing the efficiency of the process of adhesion of a mineral particle to the wall of a foam bubble during flotation. It has been shown that the work of adhesion for sulfite lignosulfonates will be maximum, since the wetting angle reaches 89–90°. This characteristic is halved for neutral-sulfite lignosulfonates, where the contact angle does not exceed 30°, and the content of the monosaccharide L-rhamnose (hexosan class) in the hemicelluloses of the carbohydrate part is minimal. This substantiates the possibility of using sulfite lignosulfonates as foaming components of domestic flotation systems for extracting minerals from natural ores.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: teptereva.tga@yandex.ru

ORCID: 0000-0003-2328-6761 (Teptereva); 0000-0002-2717-5930 (Voloshin); 0009-0008-0334-5887 (Klimin); 0000-0002-2742-6074 (Ivanchina)

Keywords: saponins, lignosulfonates, rhamnose, flotation, foaming capacity, contact angles.

Citation: Teptereva G. A., Voloshin A. I., Klimin R. R., Ivanchina E. A. Lignosulfonate Saponins as foaming Agents in Mineral Flotation Applications. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 390–401. EDN: JOBAZG



Сапонины лигносульфонатов как пенообразующие агенты в вопросах флотации минералов

Г. А. Тептерева^а, А. И. Волошин^б,

Р. Р. Климин^а, Е. А. Иванчина^а

^аУфимский государственный
нефтяной технический университет

Российская Федерация, Уфа

^бУфимский институт химии УФИЦ РАН

Российская Федерация, Уфа

Аннотация. В статье рассмотрены состав и строение сапонинов, относящихся к группе терпеноидов – веществ, присутствующих в составе экстрактивной части древесины после делигнификации. Методом тонкослойной хроматографии установлено, что в составе углеводной части лигносульфонатов сульфитного способа делигнификации присутствует моносахарид L-рамноза как компонент сапонинов, обладающих пенообразующими свойствами. Установлено, что наибольшей вспенивающей способностью обладает лигносульфонат сульфитного способа получения, в отличие от нейтрально-сульфитного лигносульфоната. Вспенивающий агент, в качестве которого предложено использовать сульфитный лигносульфонат, необходим для проведения процесса флотации минералов из состава природных руд. Для обоснования применения лигносульфоната как пенообразователя и собирателя в составе флотоагента измерены краевые углы смачивания в системе «вода-пенообразователь–минерал» методом «лежащей капли» с применением программы «Компас-3D». Рассчитаны относительные величины работы адгезии $W_{адг}$ для оценки эффективности процесса прилипания частицы минерала к стенке пузырька пены при флотации. Показано, что работа адгезии для сульфитных лигносульфонатов будет максимальной, поскольку угол смачивания достигает 89–90°. Эта характеристика вдвое снижается для нейтрально-сульфитных лигносульфонатов, где угол смачивания не превышает 30°, а содержание моносахарида L-рамнозы (класс гексозанов) в составе гемицеллюлоз углеводной части минимально. Этим обоснована возможность применения сульфитных лигносульфонатов как пенообразующих компонентов отечественных флотационных систем для извлечения минералов из состава природных руд.

Ключевые слова: сапонины, лигносульфонаты, рамноза, флотация, пенообразующая способность, краевые углы смачивания.

Цитирование: Тептерева Г. А., Волошин А. И., Климин Р. Р., Иванчина Е. А. Сапонины лигносульфонатов как пенообразующие агенты в вопросах флотации минералов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 390–401. EDN: JOBAZG

Введение

Актуальность исследования связана с поиском эффективных компонентов для создания новых отечественных флотационных систем на основе возобновляемого природного сырья. Интересным в этом случае является изучение возможности использования пенообразующей способности лигносульфонатов (ЛСТ) различных способов делигнификации древесины [1]. Как товарный продукт технический лигносульфонат впервые в российской промышленности появился в 1937 году. По строению лигносульфонат представляет собой фенолпропановый полимер, мономерное звено которого содержит сульфо- и карбокси-группы ($-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$), придающие макромолекуле лигносульфоната гидрофильные свойства [2]. Способ делигнификации (варки) – сульфитный или нейтрально-сульфитный различных пород перерабатываемой древесины – оказывает существенное влияние на качественные характеристики лигносульфонатов, что объясняет их различия в реакционной и поверхностно-активной способности [1,2]. Типичные процессы при варке древесины приведены на рис. 1 и включают реакции сульфирования и конденсации.

В табл. 1 приведены основные свойства лигносульфонатов как продуктов сульфитной и нейтрально-сульфитной варки древесины хвойных пород.

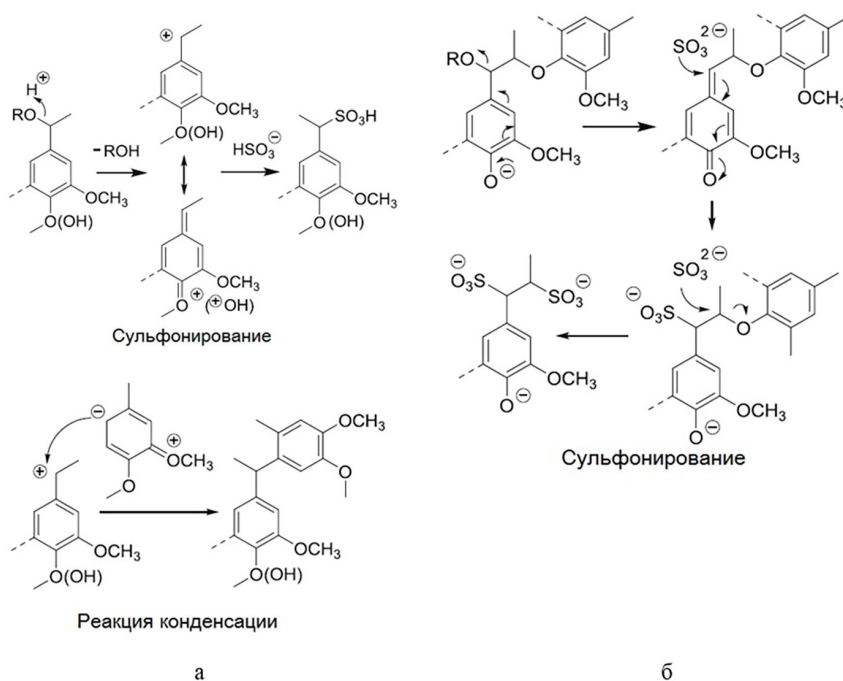


Рис. 1. Реакции лигнина в процессе варки целлюлозы: а – сульфитная варка, б – нейтрально-сульфитная варка

Fig. 1. The reactions of lignin in the process of pulping: а – sulfite pulping, б – neutral-sulfite pulping

Таблица 1. Состав и технологические свойства продуктов сульфитного и нейтрально-сульфитного способа получения лигносульфонатов [1]

Table 1. The composition and technological properties of products of the sulfite and neutral-sulfite method for producing lignosulfonates [1]

Показатель	Сульфитный ЛСТ*	Нейтрально-сульфитный ЛСТ (НЛСТ)*	Комментарии и применение
Содержание ЛСТ (основного вещества, продукта варки), % масс.	60–65	45–49	Используется как добавка к буровым растворам. Обеспечивает снижение вязкости дисперсных растворов, проявляет поверхностно-активные свойства
Содержание углеводов, % масс.: - моносахариды - полисахариды	8 -	- 12	Обеспечивает растворимость и диспергируемость в воде. Придает ЛСТ поверхностно-активные свойства
Степень сульфирования. Сульфогруппа на ФПЕ** (СГ/ФПЕ)	1	0.3	Обеспечивает растворимость и пенообразующую способность ЛСТ
Содержание нерастворимых веществ в растворе, %	0.5	10.2	Возможны технологические осложнения при получении реагентов на основе ЛСТ в порошкообразном виде
pH водного раствора	4–5	6–7	Уровень pH реакционной среды
Молекулярная масса (средневесовая), Да.	<	4350–7500	Разжижающая способность, поверхностно-активные свойства
Степень термодеструкции в диапазоне 20–200 °С, %	> 20 %	< 10 %	Существенная фрагментация сетки лигнина сульфитного ЛСТ. НЛСТ используется для обеспечения термостабильности композитных материалов

* – в зависимости от способа делигнификации древесины получаемый продукт назван сульфитный лигносульфонат (ЛСТ) и нейтрально-сульфитный лигносульфонат (НЛСТ).

** – ФПЕ – фенилпропановая единица.

Очевидно, что свойства лигносульфонатов могут быть объяснены изменениями конформации полимерных молекул в зависимости от их молекулярной массы и примесей [2,3].

Сульфонильные группы лигносульфонатов в основном диссоциируют при $\text{pH} > 2$, карбоксильные группы ионизируются при $\text{pH} 3\text{--}4$, а фенольные группы – примерно при $\text{pH} 9\text{--}10$. Таким образом, при повышении pH с 2 до 10 увеличивается размер молекул из-за электростатического отталкивания между анионными группами [4].

Наличие легко диссоциирующих функциональных групп --COOH , $\text{--SO}_3\text{H}$ и гидрофобной фенилпропановой части молекулы лигносульфонатов во многом определяет его растворимость в воде, поверхностную активность, как анионных ПАВ в водных растворах [5], их высокую адсорбционную и окислительно-восстановительную способности (табл. 2) [2, 3, 6].

Углеводная часть продуктов варки древесины представлена целлюлозой и гемицеллюлозами (ГМЦ), и их количественное содержание зависит от способа варки и сырья. Принято условное разделение ГМЦ и других нецеллюлозных полисахаридов на пентозаны ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$)_n, гексозаны ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n и полиуроновые кислоты (полиуронаны) [1].

Таблица 2. Сравнительная характеристика сульфитных и нейтрально-сульфитных ЛСТ по составу функциональных групп, %*

Table 2. The comparative characteristics of sulfite and neutral-sulfite LST by the composition of functional groups, %*

Способ получения	-OCH ₃	-COOH	HCO-	-OH _{общ}	-OH _{фен}	-SO ₃ H
Сульфитный ЛСТ	13.2	1.4	4.6	9.6	10.0	0.6
Нейтрально-сульфитный ЛСТ	14.2	0.6	5.4	10.1	3.7	1.9

* на одну ФПЕ

При сульфитной варке полисахариды ГМЦ древесины полностью распадаются и входят в состав щелоков в виде моносахаридов. При нейтрально-сульфитной варке – в составе щелоков нецеллюлозные компоненты присутствуют в виде полисахаридов [1, 7]. Этим объясняется ряд существенных различий в физико-химических свойствах лигносульфонатов сульфитной и нейтрально-сульфитной варок. Например, значительные количества нерастворенного лигнина в составе нейтрально-сульфитных лигносульфонатов подтверждают присутствие ГМЦ в виде полисахаридов.

Установлено, что восстановительная способность лигносульфонатов связана с наличием фенольных гидроксильных и пирокатехиновых группировок, а также ассоциированных редуцирующих сахаров углеводной части ЛСТ. В составе ГМЦ, например, содержится моносахарид *L*-рамноза, являющийся компонентом сапонинов [7, 8].

Сапонины обладают способностью к пенообразованию в различных функциональных системах, в том числе в системах, применяемых для процессов селективного разделения пластинок и извлечения минералов при флотации руд в качестве смачивателей и стабилизаторов пен. Основным компонентом ныне известных реагентов-собирающих является бутиловый эфир ксантогената калия (калия ксантогенат ГОСТ 7927–75), помимо него в состав флотационной системы вводится пенообразователь – поверхностно-активное вещество [9].

Роль пенообразователя в процессе флотации заключается в функции удержания всплывших с пузырьками пены частиц минерала и выпадении из пены частиц пустой породы, за счет чего проходит концентрация ценных компонентов в слое пены [10]. Важным параметром флотационных систем является стабильность пены, причем она не должна быть длительной. Разрушение пены начинается с ее верхних слоев, и поэтому её устойчивость должна иметь оптимальные критерии по показателю времени «жизни» пузырьков [11–13].

По влиянию на устойчивость пен реагенты-пенообразователи делятся на 3 группы: ПАВ, растворимые в воде и образующие истинные (молекулярные) растворы (низшие спирты, скипидары и др.), ПАВ, образующие в воде коллоидные или полукolloидные растворы, и неполярные вещества, нерастворимые в воде (керосин, бензол и др.).

Сапонины относятся ко второй группе пенообразователей. В химическом отношении некоторые сапонины – безазотистые гликозиды, обладают выраженными поверхностно-активными свойствами [14]. В составе гликозидов выделяют углеводную часть и агликон (сапогенин). **Агликон** (от др.-греч. α – не + γλυκός – сладкий) – это часть молекулы, в которой

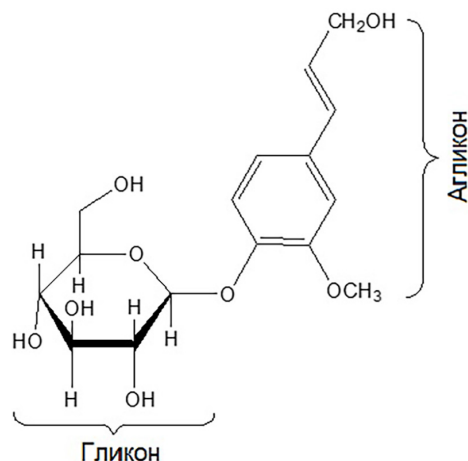


Рис. 2. Строение гликозида кониферила (фрагмент ФПЕ лигнина) с выделением гликона и агликаона

Fig. 2. The structure of coniferyl glycoside (a fragment of lignin FPE) with the isolation of glycone and aglycone

отсутствуют углеводы. В молекуле гликозида, углеводная и углеводородная части соединены эфирной связью (рис. 2).

Агликон может быть представлен частью молекулы, где катион гидроксильной группы ФПЕ замещен гликоном (сахарной частью). Этому условию удовлетворяет строение молекулы лигнина (лигносульфоната как сульфопроизводного лигнина). В целом состав лигносульфонатов представлен ароматической и углеводной составляющими.

В природе агликоны достаточно распространены: преимущественно это спирты, карбоновые кислоты, фенолы. К агликону присоединены углеводные компоненты, представленные L-рамнозой, L-арабиновой, D-глюкозой, уроновыми кислотами, составляющие структуру ГМЦ углеводной части лигносульфонатов, т.е. L-рамноза является компонентом сапонинов.

В составе углеводной экстрактивной части древесины присутствуют тритерпеновые сапонины как производные изопрена – $(C_5H_8)_6$. Тритерпеновые сапонины могут быть нейтральными или кислыми за счет наличия в агликоне карбоксильной группы или присутствия уроновых и органических кислот в углеводном компоненте. Присутствие в составе углеводной части лигносульфонатов гексозана L-рамнозы как компонента сапонинов предполагает возможность использования пенообразующей способности лигносульфонатов.

Способность сапонинов к образованию пены и использование ее как транспортного средства для выделяемой твердой фазы является важным аспектом при флотации минералов. В этой связи целью работы была оценка возможности использования лигносульфонатов, содержащих сапонины, как реагентов – пенообразователей.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использованы лигносульфонаты различных способов получения: сульфитный (ЛСТ) и нейтрально-сульфитный (НЛСТ), представляющие собой густые жидкости (плотность 1.15–1.20 г/см³) от светло- до темно-коричневого цвета, с приятным

запахом, IV класса опасности. Является промышленным многотоннажным отходом химической переработки древесины.

Реактивы и приборы: спирт бутиловый, ГОСТ 5208–2013; кислота уксусная, ГОСТ 61–75; кислота фосформolibденовая, ТУ 6–09–3540–78; натрия гидроксид, ГОСТ 4328–77; аммиак водный, ГОСТ 3760–79; керосин, ГОСТ 10227–86; лигносульфонаты технические ТУ 2455–028–00279580–2014; феррохромлигносульфонат (ФХЛС) ТУ 2458–048–95901562–2016; пластинки для тонкослойной хроматографии Silufol-UV.

Методы: 1. Анализ состава углеводной части лигносульфонатов проводился методом тонкослойной хроматографии после гидролиза (рН = 8 после обработки 0.1М раствором гидроксида натрия). В качестве подвижной фазы использована система: «бутанол-уксусная кислота-вода». При детектировании в парах йода обнаружено наличие пентозанов и гексозанов. Идентификация проводилась по величинам подвижности R_f .

В зависимости от природы сырья и способа его делигнификации (варки) получены следующие результаты по количественному и компонентному составу углеводной части лигносульфонатов (табл. 3) [7].

Таблица 3. Количественный и компонентный состав моносахаридов углеводной части лигносульфонатов, %*

Table 3. The quantitative and component composition of monosaccharides of the carbohydrate part of lignosulfonates, %*

Соединение	Кислая сульфитная варка**		Сульфитная (бисульфитная) варка**	Нейтрально-сульфитная (моносульфитная) варка**
	хвойных	лиственных		
Манноза	48	3	50	2
Ксилоза	22	80	19	82
Галактоза	10	2	11	5
Глюкоза	9	10	15	4
Арабиноза	6	3	3	5
Рамноза	5	2	12	2

* к навеске образца лигносульфоната (концентрат 50 %)

** погрешности измерений находятся в пределах 2–5 %

2. Исследование пенообразующей способности лигносульфонатов проводилось на приборе Росс-Майлса измерением объема пены водного раствора лигносульфоната (или его модифицированных форм) в соотношении 1:10 в градуированной пробирке в течение 15 сек, с последующей фиксацией объема пены и времени «жизни» в течение 15 минут [15]. Усредненные значения измерений (не менее пяти) приведены в табл. 4.

3. Определение краевого угла смачивания (θ) проводилось по известному методу «лежащей капли» для системы «керосин – твердое тело – водный раствор ЛСТ» (рис. 3). Для фиксации изображения каплей использовали фотокамеру смартфона, подключенную через адаптер к компьютеру с приложением «Компас-3D». В качестве твердой поверхности была выбрана поверхность стекла чашки Петри [16].

Таблица 4. Характеристики пенообразования лигносульфонатов различных способов получения и их модифицированных форм

Table 4. The foaming characteristics of lignosulfonates from different production methods and their modified forms

Тип исходного лигносульфоната / модифицированной формы	Объем образующейся пены, через 15 сек, см ³	Объем пены через 15 мин, см ³
Сульфитный ЛСТ	280–200	80
Нейтрально-сульфитный НЛСТ	210–200	10
Феррохромлигносульфонат на основе сульфитного ЛСТ (ФХЛС)	380–200	180
Феррохромлигносульфонат на основе нейтрально-сульфитного НЛСТ (ФХЛС)	215–200	15

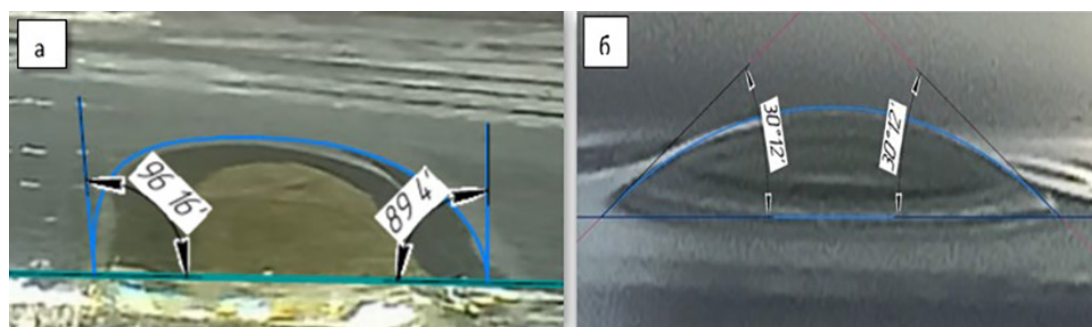


Рис. 3. Величины краевых углов смачивания с помощью программы «Компас-3D»: а) $\theta = 89\text{--}96^\circ$ для ЛСТ сульфитного способа получения; б) $\theta = 30^\circ$ для ЛСТ нейтрально-сульфитного способа получения

Fig. 3. The values of contact angles using the program “Compass-3D”: а) $\theta = 89\text{--}96^\circ$ for LST by the sulfite method of production; б) $\theta = 30^\circ$ for LST by the neutral-sulfite method of production

Погрешности величин краевых углов смачивания не превышают 2 % при числе параллельных измерений не менее пяти, результаты обработаны с учетом применения методов математической статистики [17].

Обсуждение результатов

Методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol-UV в системе «н-бутанол – уксусная кислота – вода» или «н-бутанол – нашатырный спирт», в зависимости от pH раствора лигносульфоната, установлено наличие моносахарида L-рамнозы при детектировании пластин раствором 25 % фосфорномолибденовой кислоты, проявляющихся в виде пятен коричнево-сиреневого цвета [7]. По данным табл. 3 видно, что в составе ЛСТ сульфитной варки содержание моносахарида L-рамнозы практически на порядок больше, по сравнению с нейтрально-сульфитным ЛСТ: 12 % в сульфитном и 2 % в нейтрально-сульфитном ЛСТ, в расчете на навеску 50 % концентрата.

Наибольший объем пены характерен для ЛСТ сульфитного способа делигнификации, где объем и время «жизни» пены значительно превосходят данные нейтрально-сульфитного ЛСТ. Аналогичные результаты получены для модифицированных форм (ФХЛС). По-видимому,

лучшая пенообразующая способность сульфитного ЛСТ обусловлена тем, что в его составе содержание L-рамнозы, являющейся гликоновой частью сапонины, значительно выше, чем в нейтрально-сульфитном лигносульфонате.

Сопоставление полученных данных с пенообразующей способностью регентов-пенообразователей показывает, что сульфитный ЛСТ и ФХЛС на основе сульфитного ЛСТ не уступают стандартным пенообразователям – полипропиленгликолям или метилизобутилкарбинолам по скорости образования и по стабильности [18].

Количественно способность лигносульфонатов к работе как реагентов-собирателей можно оценить расчетом работы адгезии $W_{\text{пр (адг)}}$ (работы прилипания) после определения величин краевого угла смачивания (θ).

Расчетным путем на основании экспериментальных данных установлены относительные величины работы адгезии для лигносульфонатов различных варок. Работа адгезии или работа прилипания ($W_{\text{пр (адг)}}$) является действующей силой процесса флотации и может быть оценена как выигрыш энергии:

$$W_{\text{пр (адг)}} = (\sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}}) - \sigma_{\text{тг}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{тж}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела «твердое тело – жидкость», $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость – газ», $\sigma_{\text{тг}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела «твердое тело – газ» и определяется опосредовано через величины поверхностного натяжения на границе «жидкость-газ» ($\sigma_{\text{жг}}$) и краевого угла смачивания θ по уравнению Юнга:

$$\sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{жг}} \cos \theta. \quad (2)$$

Тогда энергия, необходимая для закрепления частицы на поверхности пузырька, – работа адгезии $W_{\text{адг}}$ или работа прилипания $W_{\text{пр}}$:

$$W_{\text{пр (адг)}} = \sigma_{\text{жг}} (1 - \cos \theta). \quad (3)$$

Если рассматривать уравнение (3) в контексте работы адгезии между двумя несмешивающимися жидкостями (лигносульфонат-керосин) и твердым телом, уравнение примет вид:

$$W_{\text{пр (адг)}} = \sigma_{\text{жж}} (1 - \cos \theta), \quad (4)$$

где $\sigma_{\text{жж}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость – жидкость».

Сродство к поверхности для растворов различных ЛСТ одной концентрации определяется величиной краевого угла смачивания θ и при допущении, что $\sigma_{\text{жж}}$ в присутствии ЛСТ сульфитного и нейтрально-сульфитного способов получения близки, при принятых величинах краевого угла смачивания θ , равных $\cos(30^\circ) = 0.8660$ для НЛСТ и $\cos(89^\circ) = 0.01745$ для сульфитного ЛСТ, с погрешностью измерения θ не более 1–2 %, относительная работа адгезии может быть определена по уравнению 5:

$$W_{\text{пр (адг)}} / \sigma_{\text{жж}} = (1 - \cos \theta). \quad (5)$$

Для НЛСТ: $W_{\text{пр (адг)}} / \sigma_{\text{жж}} = (1 - \cos \theta) = (1 - 0.8660) = 0.134$;

Для сульфитного ЛСТ: $W_{\text{пр (адг)}} / \sigma_{\text{жж}} = (1 - \cos \theta) = (1 - 0.01745) = 0.983$.

Таким образом, расчетами показано, что разница между относительными величинами работы адгезии, рассчитанными для лигносульфонатов разных способов варок, максимальна для лигносульфоната сульфитного способа получения с разницей в 7,3 раза, при этом угол смачивания стремится к значению 90° , при котором $\cos \theta \rightarrow 0$ и флотация возможна.

Пенообразующие свойства лигносульфонатов различных способов получения и их модифицированных форм исследованы, и этим обосновано использование лигносульфонатов только сульфитного способа получения, совмещающих функцию пенообразователей с функцией реагентов-собирателей за счет наличия выраженных комплексообразующих свойств с катионами металлов [1, 2]. Указанное свойство ЛСТ позволяет предложить рецептуру формы флото-реагента. При этом устойчивость пены (15–20 мин) позволяет избежать ряда технологических трудностей при выделении минерала из состава пульпы природных медьсодержащих руд.

Выводы

Доказано, что содержание L-рамнозы как компонента тритерпеновых сапонинов в составе углеводной части ГМЦ сульфитных лигносульфонатов позволяет использовать их в качестве реагентов-пенообразователей при создании новых флотационных систем.

Полученные с помощью программы «Компас-3D» численные значения краевых углов смачивания для лигносульфонатов сульфитного и нейтрально-сульфитного способов получения позволили расчетным путем установить значения работы адгезии $W_{адг}$ как движущей силы процесса флотации и обосновать возможность применения реагентных систем на основе сульфитных лигносульфонатов в решении вопросов извлечения минералов из состава природных руд.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Список литературы / References

- [1] Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., и др. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология* 2021. Т. 64(9). С. 5–122. [Teptereva G. A., Pakhomov S. I., Chetvertneva I. A., Karimov E. Kh. et al. Renewable natural raw materials structure, properties, application prospects. *ChemChemTech* 2021. Vol. 64 (9). P. 4–121 (In Russ.)]. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216409.6465>.
- [2] Ruwoldt J. A Critical Review of the Physicochemical Properties of Lignosulfonates: Chemical Structure and Behavior in Aqueous Solution, at Surfaces and Interfaces. *Surfaces* 2020. Vol. 3. P. 622–648. <https://doi.org/10.3390/surfaces3040042>.
- [3] Ruwoldt J. Emulsion Stabilization with Lignosulfonates. In book: Lignin – Chemistry, Structure, and Application. *Intechopen* 2022. 31 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.107336>.
- [4] Yan M., Yang D., Deng Y., Chen P., Zhou H., Qiu X. Influence of pH on the behavior of lignosulfonate macromolecules in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010. Vol. 371(1). P. 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.08.062>.

- [5] Ge Y., Li D., Li Z. Effects of lignosulfonate structure on the surface activity and wettability to a hydrophobic powder. *BioResources* 2014. Vol. 9(4). P. 7119–7127. <https://doi.org/10.15376/biores.9.4.7119-7127>.
- [6] Xu C., Ferdosian F. Utilization of Lignosulfonate as Dispersants or Surfactants. Ch 5. In book: *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials*. 2017. P. 81–90. https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9_5.
- [7] Тептерева Г.А. *Становление и развитие производства и применения лигносульфонатов и их модифицированных производных*. Уфа: Нефтегазовое дело, 2023. 271 с. [Teptereva G.A. *Formation and development of production and application of lignosulfonates and their modified derivatives*. Ufa: Petroleum engineering, 2023. 271 p. (In Russ.)].
- [8] Miles-Barrett D. M., Montgomery J.R.D., Lancefield C.S., Cordes D.B., Slawin A.M. Z, Lebl T., Carr R., Westwood N.J. Use of Bisulfite Processing To Generate High- β -O-4 Content Water-Soluble Lignosulfonates. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. P. 1831–1839. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02566>.
- [9] Pita F.; Castilho A.M. Plastics floatability: Effect of saponin and sodium lignosulfonate as wetting agents. *Polímeros*. 2019. Vol. 29(3). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.01419>.
- [10] Вилкова Н.Г., Мишина С.И., Депутатов Е.Д. Свойства пен, содержащих гидрофобизованный диоксид титана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* 2020. Т. 63(3). С. 23–29. [Vilkova N. G., Mishina S. I., Deputatov E. D. Foams stabilization by hydrophobized oxides of various chemical nature. *ChemChemTech* 2020. Vol. 63(3). P. 23–29. (In Russ.)]. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206303.6126>.
- [11] Karakashev S.I, Grozev N.A, Batjargal K, Guven O, Ozdemir O, Boylu F, Çelik M. S. Correlations for Easy Calculation of the Critical Coalescence Concentration (CCC) of Simple Frothers. *Coatings* 2020. Vol. 10(7). P. 612. <https://doi.org/10.3390/coatings10070612>.
- [12] Yu L., Yu P., Bai S. A Critical Review on the Flotation Reagents for Phosphate Ore Beneficiation. *Minerals* 2024. Vol. 14(8). P. 28. <https://doi.org/10.3390/min14080828>.
- [13] Burdonov A.E., Sakhabutdinova T.K., Rozentsveig I.B. et al. Effective Single-Reactor Synthesis of Dithiocarbamates and Investigation of Their Flotation Properties. *Russ J Gen Chem.* 2023. Vol. 93. P. S 198–S 202. https://doi.org/10.1134/S_1070363223140116.
- [14] Güçlü-Üstündağ Ö., Mazza G. Saponins: Properties, Applications and Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 2007. Vol. 47. P. 231–258. <https://doi.org/10.1080/10408390600698197>.
- [15] ГОСТ 22567.1–77 *Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности*. М.: 1986. 6 с. [GOST 22567.1–77 *Synthetic detergents. Method for determination of foaming capacity*. Moscow, 1986. 6 p. (In Russ.)].
- [16] Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г. и др. Усовершенствование методики определения краевого угла смачивания с использованием возможностей программы «Компас3D». *Башкирский химический журнал* 2018. Т. 25(1). С. 77–82. [Teptereva G. A., Shavshukova S. Iu., Konesev V. G., et al. Improvement of the method for determining the contact angle using the capabilities of the Kompas3D program. *Bashkir chemistry journal* 2018. Vol. 25(1). P. 77–82. (In Russ.)]. <https://doi.org/10.17122/bcj201817782>.

[17] ГОСТ Р 8.736–2011 *Методы обработки результатов измерений*. Основные положения. М.: 27 с. [GOST R 8.736–2011 *Methods of processing measurement results*. Basic provisions. Moscow. 27 p. (In Russ.)].

[18] Batjargal K., Guven O., Ozdemir O., Karakashev S.I., Grozev N.A., Boylu F., Çelik M.S. Frothing Performance of Frother-Collector Mixtures as Determined by Dynamic Foam Analyzer and Its ations in Flotation. *Minerals* 2023. Vol. 13(2). P. 242. <https://doi.org/10.3390/min13020242>.



Analytical Chemistry

Аналитическая химия

EDN: JXGUMG

УДК 543

**Extraction–Spectrophotometric Determination
of Nickel(II) Using Mixed-Ligand Complexes
of 1-(5-Chloro- or 5-Bromo-2-Pyridylazo)-
2-Hydroxy-4-Mercaptophenol
and 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline**

Ali Z. Zalov^{a*},

Afet T. Huseynova^b, Nazile S. Huseynova^c,

Elman G. Shirinov^d, Shahla A. Ibragimova^e

^aAzerbaijan State Pedagogical University

Baku, Azerbaijan

^bBaku State University

Baku, Azerbaijan

^cAzerbaijan Medical University

Baku, Azerbaijan

^dMingachevir State University

Mingachevir, Azerbaijan

^eAzerbaijan State Academy of Physical Culture and Sport

Baku, Azerbaijan

Received 27.01.2026, received in revised form 05.05.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. The reactions of Ni(II) with halogenated azomercaptophenols {1-(5-Chloro- or 5-Bromo-2-Pyridylazo)-2-Hydroxy-4-Mercaptophenol} and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (Neocuproine) were studied by the extraction–photometric method. After a single extraction with chloroform at an aqueous-to-organic phase ratio of 4:1, 98.4–98.7 % of nickel is extracted in the form of a mixed-ligand complex. The optimum acidity range is pH 4.8–6.5, and the absorption maxima are observed at 582 and 596 nm, with molar absorption coefficients $\varepsilon = (3.3\text{--}3.5) \times 10^4$. The Beer law is obeyed in the concentration range of 0.18–22 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Ni(II). The developed extraction-photometric method was used to determine nickel in wastewater, oil samples and oil products.

Keywords: nickel, 1-(5-chloro-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol, 1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: zalov1966@mail.ru

hydroxy-4-mercaptophenol, 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, chloroform.

Citation: Zalov A. Z., Huseynova A. T., Huseynova N. S., Shirinov E. G., Ibragimova Sh. A. Extraction–Spectrophotometric Determination of Nickel(II) Using Mixed-Ligand Complexes of 1-(5-Chloro- or 5-Bromo-2-Pyridylazo)-2-Hydroxy-4-Mercaptophenol and 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 404–417. EDN: JXGUMG



Экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля(II) с использованием смешаннолигандных комплексов 1-(5-хлоро- или 5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенола и 2,9-диметил-1,10-фенантролина

А. З. Залов^{а*}, А. Т. Гусейнова^б,
Н. С. Гусейнова^в, Э. Г. Ширинов^г, Ш. А. Ибрагимова^д

^аАзербайджанский государственный педагогический университет
Азербайджан, Баку

^бБакинский государственный университет
Азербайджан, Баку

^вАзербайджанский медицинский университет
Азербайджан, Баку

^гМингечевирский государственный университет
Азербайджан, Мингечевир

^дАзербайджанская государственная академия
физической культуры и спорта
Азербайджан, Баку

Аннотация. Реакции Ni(II) с галоген азомеркаптофенолами {1-(5-хлоро- или 5-бromo-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол} и 2,9-диметил-1,10-фенантролином (Неокупроин) были изучены экстракционно-фотометрическим методом. После однократной экстракции хлороформом (водная: органическая фазы = 4:1) извлекается 98.4–98.7 % никеля в виде разнолигандного комплекса. Оптимальный интервал кислотности составляет pH 4.8–6.5, максимумы поглощения наблюдаются при 582 и 596 нм, $\varepsilon = (3.3–3.5) \times 10^4$. Закон Бера выполняется в диапазоне 0.18–22 мкг/мл Ni(II). Разработанный экстракционно-фотометрический метод был использован для определения содержания никеля в сточных водах, образцах нефти и нефтепродуктах.

Ключевые слова: никель, 1-(5-хлоро- 2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол, 1-(5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол, 2,9-диметил-1,10-фенантролин, хлороформ.

Цитирование: А.З. Залов, А.Т. Гусейнова, Н.С. Гусейнова, Э.Г. Ширинов, Ш.А. Ибрагимова Экстракционно-спектрофотометрическое определение никеля(II) с использованием смешаннолигандных комплексов 1-(5-хлоро- или 5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенола и 2,9-диметил-1,10-фенантролина. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 404–417. EDN: JXGUMG

Introduction

Heavy metals, including nickel, constitute a significant group of technogenic environmental pollutants, the main sources of which are mining operations, non-ferrous metallurgy, metal processing, electroplating industries, and the petrochemical sector. Prolonged exposure to nickel can lead to respiratory diseases, carcinogenic effects, and allergic reactions, including dermatitis and eczema [1]. Therefore, reliable and sensitive analytical determination of nickel at low concentration levels remains an urgent scientific and practical task. At present, modern analytical methods such as inductively coupled plasma spectrometry [2], atomic absorption spectroscopy [3], and spectrophotometric techniques [4] are widely used for nickel determination. These approaches provide high accuracy and sensitivity; however, they require expensive instrumentation, complex sample preparation, and highly qualified personnel. Such limitations significantly reduce their accessibility for routine analysis and field studies. In this context, extraction–spectrophotometric methods have attracted sustained interest due to their simplicity, rapidity, relatively low cost, and the absence of strict requirements for sophisticated instrumental support [5].

From the standpoint of coordination chemistry, Ni(II) is a typical d-element capable of forming a wide variety of coordination compounds with different ligands. Coordination numbers of 4 and 6 are most characteristic for Ni(II) ions, which allows the formation of both square-planar and octahedral complexes. The nature of ligand donor atoms (N, O, S) plays a decisive role in determining the geometry, stability, and spectral characteristics of nickel complexes. Mixed-ligand complexes (MLC) containing several types of donor centers usually exhibit enhanced thermodynamic stability and pronounced analytical properties [5]. Changes in the coordination number and coordination environment of nickel ions are accompanied by noticeable bathochromic or hypsochromic shifts in electronic spectra, which are widely exploited in spectrophotometric analysis. Controlled variation of the composition and structure of the Ni(II) coordination sphere enables targeted improvement of selectivity and sensitivity of analytical methods. Thus, the coordination chemistry of nickel provides a fundamental basis for the development of effective extraction–spectrophotometric procedures for its determination.

Heterocyclic azo compounds (HACs) represent one of the most important classes of organic reagents used in photometric and extraction–photometric determination of metal ions [6–9]. Their analytical value is attributed to the ability to form intensely colored complexes with high molar absorptivities. The effectiveness of HACs is governed by reagent sensitivity and selectivity, the contrast of spectral changes upon complex formation, and the stability of the resulting complexes. Among azo reagents, pyridine-containing derivatives exhibit the highest analytical sensitivity [9–11], followed by anabesine derivatives [7, 10], 2-aminoquinoline [7], thiazole derivatives [7, 11, 12], and antipyrine-based reagents [6, 7]. Similar regularities have been established for reagents of the resorcinol series and are generally characteristic of most transition-metal ions.

The introduction of heteroatoms and substituents into the molecular structure of azo reagents significantly affects their spectral characteristics, dissociation constants, and complex stability.

According to literature data [6, 7,9], monoatomic substituents with high Coulomb integral parameters, such as chlorine or bromine, introduced into the 5-position of the pyridine ring, markedly enhance reagent sensitivity. In most cases, bromine-containing derivatives exhibit higher analytical sensitivity than their chlorine analogues. Quantum-chemical calculations have demonstrated that substituents located in the para position relative to the azo group also exert a pronounced influence on analytical performance; sensitivity increases with increasing substituent polarizability in the series phenol < naphthol < resorcinol < *p*-thiophenol [7].

One of the most widely used azo reagents is 4-(2-pyridylazo)resorcinol, which forms colored complexes with numerous metal ions and is extensively applied in spectrophotometric analysis. Nevertheless, its limited selectivity remains a serious drawback, particularly in the presence of competing ions [7, 10, 11]. Conventional approaches aimed at improving selectivity include the use of masking agents, strict control of solution acidity, and the formation of MLCs. Currently, spectrophotometric determination of d-elements is predominantly based on organic complexing reagents such as nitroso compounds, azo derivatives, oximes, sulfur-containing ligands, halogenated azomercaptophenols, 2-hydroxy-5-halothiophenols, 2,6-dithiol-4-alkylphenols, and chiral aniline derivatives [9, 10, 13–15].

Among these reagents, halogenated azomercaptophenols (HAMPs)–1-(5-chloro-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol (CPMP, L¹) and 1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol (BPMP, L²)–are of particular interest. These compounds are capable of forming stable and intensely colored MLCs with Ni(II) ions in the presence of hydrophobic amines, such as 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (DPhen). The combined coordination of S-, O-, and N-donor atoms ensures high stability, good extractability, and favorable spectral characteristics of the resulting complexes.

The aim of the present work was to conduct a comprehensive investigation of the interaction between Ni(II) ions and halogenated azomercaptophenols in the presence of a slight excess of the reagent and DPhen. The study focused on establishing optimal conditions for the direct extraction–spectrophotometric determination of Ni(II) in complex matrices, as well as on evaluating the concentration range and metrological characteristics of the proposed analytical method.

Experimental

Reagents and solutions. A standard nickel(II) solution with a concentration of 1.0×10^{-2} mol L⁻¹ was prepared by dissolving Ni(NO₃)₂·6H₂O (analytical grade) in distilled water. Working solutions were obtained by appropriate dilution. The nickel solution was standardized gravimetrically using dimethylglyoxime [10].

Chloroform (CHCl₃) was used as the extractant. Solutions of HAMPs and DPhen with concentrations of $(1.0\text{--}1.12) \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ and $(0.8\text{--}1.0) \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, respectively, were prepared in chloroform. The extraction was carried out at an aqueous-to-organic phase ratio of 4:1 under constant mixing for 5 minutes at room temperature (20–25 °C). The ionic strength of the solutions ($\mu = 0.1$) was maintained constant by adding KNO₃. Acetate buffer solution, prepared by mixing of 2 mol L⁻¹ aqueous solutions of CH₃COOH and NH₄OH.

Instrumentation. The optical density of the extract was measured on a KPK-2 and SP-26 with a cuvette thickness of 0.5 and 1.0 cm, respectively. The pH of the solution was measured on an I-120.2

device. IR spectra of the compounds in thin films were recorded on a Specord 75 IR spectrometer. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the substances in CDCl_3 were obtained on a Bruker SP-300 instrument [300.13 for (^1H), 75 MHz for (^{13}C)], with HAMPs used as the internal standard.

Thermogravimetric analysis of the mixture under consideration was performed on a STA 449C Jupiter synchronous thermal analysis device (Netzsch, Germany) combined with a QMS 403C Aeolos mass spectrometer. Samples of the prepared mixtures were placed in a corundum crucible and heated at a rate of 10 deg/min in an argon flow (40 ml/min). Intermediate products of thermal decomposition for studying their phase and chemical composition were obtained in a flow-through quartz reactor inserted into a tubular furnace in an argon flow at a rate of 40 ml/min at temperatures corresponding to the endo- and exoeffects on the thermograms. Elemental analysis for C, H, N and S atoms was performed on a Carlo Erba 1106 elemental analyzer. Chromatographic separation was carried out on a glass column ($l = 20$ cm, $d = 2$ cm) filled with silica gel of grade L 100/160. The eluent was a hexane-ethyl acetate mixture in a 9:1 ratio.

General procedure for the synthesis of ligands L^1 and L^2 . A solution of 10.6g (0.01 mol) of *m*-thiophenol in 10 ml of 5 % aqueous NaOH was stirred at 5–10 °C and a solution of 0.01 mol of a diazo compound based on sulfate or pyridine in 10 ml of water was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 30 min at 5–10 °C, then acetic acid was added until pH 7–8 was reached. The main products were separated by recrystallization. The product yield was 52 %. The synthesized compounds were identified using IR and NMR spectroscopy.

1-(5-chloro-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol. Yield: 0.86 g (62.3 %). IR spectrum, ν , cm^{-1} : 3738, 3612, 3431, 3245, 3079, 1633, 1551, 1483, 1121, 812, 704, 609, 602, 560. ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 7.47–6.85 (m, 6H_{Ar}), 5.36 (s, 1H_{OH}), 3.44 (s, 1H_{SH}). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 151, 148, 130, 129, 121, 119, 116. Found, %: C 63.91; H 1.95; N 11.27; S 8.73. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{SOCl}$. Calculated, %: C 64.45; H 2.13; N 11.18; S 8.52. VB spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 512.

1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol. Yield: 0.92 g (73.1 %). IR spectrum, ν , cm^{-1} : 3734, 3612, 3435, 3245, 3074, 1633, 1552, 1483, 1121, 811, 704, 670, 609, 605. ^1H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 7.46–6.84 (m, 6H_{Ar}), 5.32 (s, 1H_{OH}), 3.41 (s, 1H_{SH}). ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 154, 149, 132, 129, 122, 118, 117. Found, %: C 57.14; H 1.87; N 11.58; S 8.34. $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{SOBr}$. Calculated, %: C 57.89; H 1.91; N 10.05; S 7.66. VB spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 523.

General procedure for the determination of nickel. 0.1–1.0 mL (in 0.1 mL increments) of the stock nickel(II) solution, 2.6 mL of 0.01 M HAMPs solution, and 2.4 mL of 0.01 M DPhen solution were added to graduated tubes (the total volume of the organic phase was 5 ml). The required pH was adjusted by adding 1 M KOH or a buffer solution. The volume of the aqueous phase was brought to 20 mL with distilled water. After phase separation, the organic layer was separated and its optical density was measured on a KFK-2 spectrophotometer at 590 nm ($l = 0.5$ cm).

General procedure for the synthesis of complexes Ni-HAMPs-DPhen. 0.3 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in 30 ml of water and a solution consisting of 1.25 g of HAMPs and 1.40 g of DPhen, previously dissolved in 30 ml of ethanol, is added with stirring at a temperature of 70–80°C for 10 minutes. A reflux condenser is connected and the mixture is stirred on a magnetic stirrer at this temperature for 30 minutes. After cooling, the solution is filtered. The separated crystals are recrystallized in ethanol after two days; greenish crystals are obtained after 24 hours. The yields were 0.034 g for Ni(II)-CAMP-DPhen (1) and 0.039 g for Ni(II)-BAMP-DPhen (2)

Study of the Ni(II)-L¹-DPhen complex by ¹HNMR spectroscopy. The singlet observed in the spectrum of the L¹ ligand at 5.36 ppm, associated with the phenolic group -OH, disappears in the spectrum of the complex. This shows that the -OH group is involved in the formation of the complex. The intensity of the signal observed at 3.28 ppm, associated with the thiol group -SH, does not change. This confirms that the thiol group is not involved in the formation of the complex.

Determination of nickel in wastewater. Two wastewater samples were analyzed. Wastewater samples (1.0 L) were evaporated and the resulting solid residue was dissolved in water, treated with 2 mL concentrated HNO₃ and heated at 60–70 °C until complete removal of HNO₃. The mixture was then filtered, transferred to 50 mL flasks and diluted to the mark with distilled water. In an aliquot (5 mL), nickel(II) with L^{1,2} and DPhen was determined by the extraction-photometric method under optimal conditions.

Determination of nickel in oil and oil products of Baku. For the analysis, 40 g of the test fuel were placed in a porcelain cup and burned in accordance with GOST 1461–75. Then the porcelain cup with ash was placed in a muffle at a temperature of 550 ± 20 °C and kept at this temperature for 1 hour. After cooling, 5 mL HCl (1:1) were added to the cup, the mixture was boiled to dryness, 0.5 g of anhydrous Na₂CO₃ was added. Then the cup was placed for 2–3 min in a muffle heated to 800 °C. After cooling, the alloy in the cup was dissolved in distilled water, filtered into a 50 mL flask and diluted to the mark with distilled water. An aliquot of the resulting solution was taken and the Ni(II) content was determined in the same way as indicated in the case of determination in water.

Results and Discussion

The reaction schemes for the synthesis of L¹ and L² are given below (Fig. 1).

Like PAR, 1-(5-chloro(bromo)-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol can form two types of complexes. In acidic media, the -SH group in the *n*-position does not dissociate, and complexes known in the literature [7] as protonated complexes are formed. The contrast of the color change during complexation is high.

In a neutral medium, the SH group in the *p*-position begins to dissociate, which is equivalent to the introduction of an auxochrome into the reagent molecule. Complexes known as normal complexes are formed, characterized by high color intensity. These complexes are extracted only by polar solvents. The transition from protonated to normal complexes is reversible and very fast.

Protonated complexes can be used in analytical chemistry despite their low color intensity. They are formed only by ions of certain metals, and in an acidic medium, where the selectivity of interaction with these ions is high, the complexes are well extracted by non-polar solvents. After selective extraction, they can be re-extracted into a buffer solution in the form of normal complexes

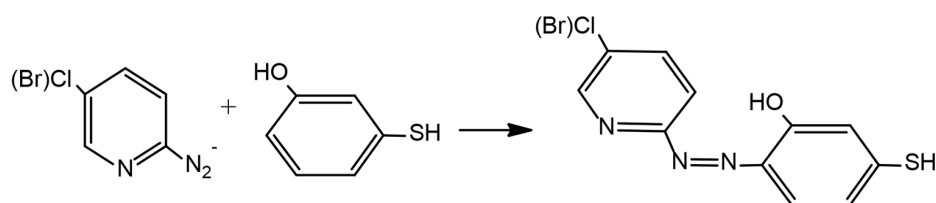


Fig. 1. Reaction schemes for the synthesis of L¹ and L²

with high molar extinction coefficients. The effect of dissociation of the substituent in the *p*-position on the sensitivity of the reagents has been convincingly demonstrated [7]. If the group is methylated, the sensitivity of the reagents is significantly reduced, although the contrast of the reaction remains largely unchanged.

Extraction agent selection. The extraction degree of MLC was studied using non-polar and polar solvents of proton-donor, proton-acceptor nature, as well as aprotic aromatic and aliphatic hydrocarbons. Chloroform turned out to be the best extracting solvent, so it was selected for extraction throughout the work. When extracting the complexes with chloroform, the layers quickly separated, and the molar absorption coefficient reached its maximum value. After a single extraction with chloroform at a ratio of aqueous and organic phases of 4:1, 98.4–98.7 % of nickel is extracted as a MLC.

Extractability of complexes was estimated in coefficient of distribution (*D*) and extent of extraction (*R*%):

$$D = \frac{c(Ni)_{org}}{c(Ni)_{aq}}. \quad (1)$$

$$R = \frac{100 \times D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}}. \quad (2)$$

Until the phase volume ratio reaches 20:1, the degree of extraction remains constant. The concentration of nickel in the organic phase was determined with dimethylglyoxime (DMG) [11] by photometric measurements after back extraction, while in the aqueous phase it was determined by the difference. The organic solvents used for Ni (II) extraction can be arranged based on their extraction coefficient values as follows: CH₃Cl > C₂H₄Cl₂ > C₆H₅Cl > C₆H₅CH₃ > C₆H₆ > *n*-C₄H₉OH > *iso*-C₅H₁₁OH > C₆H₅CH₂OH > CH₃COOC₂H₅.

Effect of pH of the aqueous phase. The study of the dependence of complexation on pH shows that the extraction efficiency is strongly dependent on the pH of the solution. The change in pH will significantly affect the complexation of Ni(II) with HAMPs and DPhen. The optimal acidity range for the Ni(II)-CAMP-DPhen (**1**) and Ni(II)-BAMP-DPhen (**2**) complexes is at pH_{opt.} 4.8–6.4 (pH_{form.} 3.3–7.6) and pH_{opt.} 5.2–6.5 (pH_{form.} 3.1–7.3), respectively (Fig. 2, Table 1). The presence of one maximum of optical density in the specified pH range confirms the assumption of the formation of one complex compound.

Absorption spectra. Nickel complexes **1** and **2** have maximum absorption at 582 nm and 596 nm, respectively (Fig. 3). While ligands L¹ and L² has maximum absorption at 512 and 523 nm respectively. Bathochromic shifts are calculated by the formula $\Delta = \lambda_{Ni(II)-L} - \lambda_L$ and are 70 nm for **1** and 73 nm for **2**. The molar absorption coefficients are $\epsilon_{580} = 3.5 \times 10^4$ for **1** and $\epsilon_{595} = 3.3 \times 10^4$ for **2**. A proportional relationship between the optical density and the number of metal ions is observed in a fairly wide range of concentrations. Compliance with the fundamental law of light absorption is achieved in the concentration range $C_{Ni(II)} = 0.18\text{--}22 \mu\text{g mL}^{-1}$. Judging by the values of the molar extinction coefficients (Table 1), the reaction of nickel with HAMPs and DPhen has high sensitivity. We came to the same conclusion by calculating the sensitivity of the Sendel reaction in $\mu\text{g cm}^{-2}$ per 0.001 light absorption (Table 1). LOD (limit of detection) can be calculated as $LOD = 3.3\sigma/S$, and LOQ (limit of quantification) $LOQ = 10\sigma/S$. Here σ is the standard deviation of the response and *S* is the slope of the calibration curve. The calibration equations are calculated as: $y = 0.285x + 0.026$ ($LOD = 3.3 \times 4.328 / 0.9652 = 15 \text{ ng mL}^{-1}$

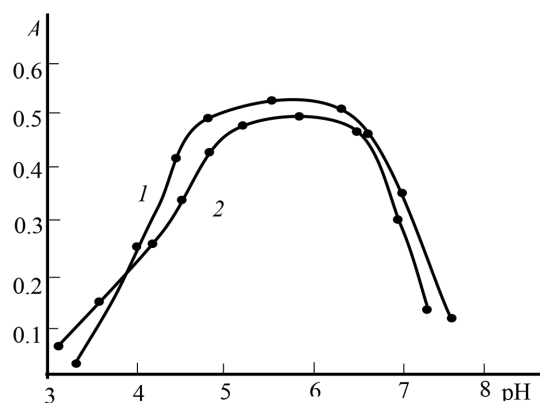


Fig. 2. Absorption spectra of Ni(II) complexes with HAMPs–DPhen system in chloroform: 1 – Ni(II)-CAMP-DPhen) and 2 – Ni(II)-BAMP-DPhen $C_{\text{Ni(II)}} = 3.4 \times 10^{-5}$ M, $C_{\text{HAMPs}} = (1.0-1.12) \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{DPhen}} = (0.8-1.0) \times 10^{-3}$ M, $\lambda = 540$ nm, KFK-2, $\ell = 0.5$ cm

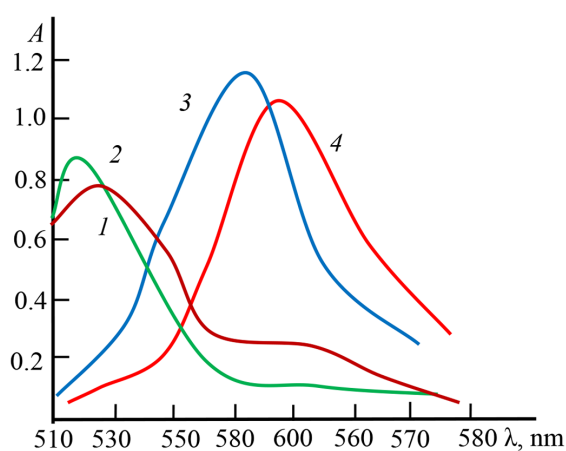


Fig. 3. Electronic spectra of the ligands and Ni(II)-L-DPhen complexes in CHCl_3 : (1) L^1 , (2) L^2 , (3) **1**, (4) **2**. $C_{\text{Ni(II)}} = 3.34 \times 10^{-5}$ M, $C_{\text{HAMPs}} = (1.0-1.12) \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{DPhen}} = (0.8-1.0) \times 10^{-3}$ M, SF-26

Table 1. Analytical characteristics of $[\text{NiL}_2](\text{DPhen})$ complexes

Parameter		1	2
pH	Formation	3.3–7.6	3.1–7.3
	Optimal	4.8–6.4	5.2–6.5
l		582	596
e		3.5	3.3
$\log K_{\text{eq}}$		10.15	9.61
$\log K_{\text{ex}}$		12.36	11.25
$\log \beta$		9.34	8.06
Beer's law execution interval, $\mu\text{g } 5 \text{ mL}^{-1}$		0.9–110	0.5–100
$y = ax + b$		$0.285x + 0.026$	$0.272x + 0.014$

and $\text{LOQ} = 10 \times 4.328 / 0.9652 = 45 \text{ ng mL}^{-1}$ for **1**) and $y=0.272x+0.014$ ($\text{LOD} = 3.3 \times 4.915 / 0.9903 = 16 \text{ ng mL}^{-1}$ and $\text{LOQ} = 10 \times 4.915 / 0.9903 = 2.48 \text{ ng mL}^{-1}$ for **2**).

Effect of ligand concentration and holding time. Nickel MLCs are formed in the presence of an excess of complexing reagents. There must be a 10–15-fold excess of complexing agents for the production and extraction of MLC.

As the concentration of HAMPs and DPhen increases, the nature of the spectra does not change, but the intensity of light absorption increases. The optimum condition for the formation and extraction of these compounds is $(1.0\text{--}1.12) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ concentration of HAMPs and $(0.8\text{--}1.0) \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ – DPhen. Nickel MLCs are stable in aqueous and organic solvents and do not decompose for three days, and after extraction – for more than a month. Maximum optical density is achieved within 5 minutes.

Determination of the stoichiometry of the complex. To determine the composition of the complex, the relative yield method, the equilibrium shift method, the crossed lines method, and the Asmus method were used [16]. In all cases, the Ni(II): HAMPs: DPhen complex has a ratio of 1:2:1. The complexing nickel ion is the divalent Ni^{2+} . The number of protons displaced by it from one H_2L molecule is 1. MLCs does not polymerize in chloroform ($\gamma = 1.04\text{--}1.11$).

The coordination centers of the synthesized Ni(II) MLCs were studied using IR spectroscopy [17]. The band due to N=N stretching vibrations, which shifts to the low-frequency region at 620 cm^{-1} in all complexes upon going from L to the complexes, i.e., the azo group is involved in the coordination. The strong band at 1210 cm^{-1} , due to $\delta(\text{C-O})$, $\delta(\text{C-N})$, and $\delta(\text{C-H})$ in free HAMPs, shifts to the low-frequency region upon complexation via the ortho-oxygen group of HAMPs. The data indicate that HAMP binds to Ni^{2+} via the azo group and the -OH. The absorption band at 2570 cm^{-1} , corresponding to $\nu(\text{C-SH})$, indicates that the -SH group is not involved in the formation of complexes.

Some analytical characteristics of Ni(II)-L^{1,2}-DPhen complexes are given in Table 1.

Ni-CPMP-DPhen: Found, %: C 54.27; H 2.48; N 12.05; O 4.17; S 8.23; Cl 10.19; Ni 7.32. $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Ni}$. Calculated, %: C 58.85; H 3.27; N 11.44; O 4.36; S 8.68; Cl 9.67; Ni 7.87. VB spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 580.

Ni-BPMP-DPhen: Found, %: C 48.86; H 2.67; N 11.74; O 3.96; S 7.88; Br 9.67; Ni 7.44. $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Br}_2\text{Ni}$. Calculated, %: C 52.49; H 2.91; N 10.20; O 3.887; S 7.77; Br 19.37; Ni 7.03. VB spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 595.

Elemental analysis of isolated compounds is consistent with the Ni-HAMPs-DPhen formula established by the aforementioned techniques. Proceeding from the obtained data, we propose the following structure for the extracted MLC (Fig. 4):

Thermogravimetric study of the complexes **1** ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Ni}$) and **2** ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}_2\text{Ni}$) showed that they are stable up to 170°C . Thermal decomposition of the complexes occurs in three stages. At $175\text{--}200^\circ\text{C}$ water evaporates – the total mass loss is 4.1 % ($\Delta m_{\text{theor}} = 4.3\%$), the mass of the solid residue is 95.9 % ($\Delta m_{\text{theor}} = 95.7\%$) {for **2** 3.5 % ($\Delta m_{\text{theor}} = 3.9\%$), the mass of the solid residue is 96.5 % ($\Delta m_{\text{theor}} = 96.1\%$)}, in the second stage at $350\text{--}420^\circ\text{C}$ DPhen decomposes and endoeffects are recorded on the DSC curve, and signals of nitrogen, carbon dioxide and water are recorded in the mass spectra. The mass loss is 23.5 % ($\Delta m_{\text{theor}} = 24.9\%$), the mass of the solid residue is 76.5 % ($\Delta m_{\text{theor}} = 75.1\%$) {for **2** 20.9 % ($\Delta m_{\text{theor}} = 21.6\%$), the mass of the solid residue is 79.1 % ($\Delta m_{\text{theor}} = 78.4\%$)}. The third stage in the temperature range of $488\text{--}510^\circ\text{C}$ decomposition of HAMPs

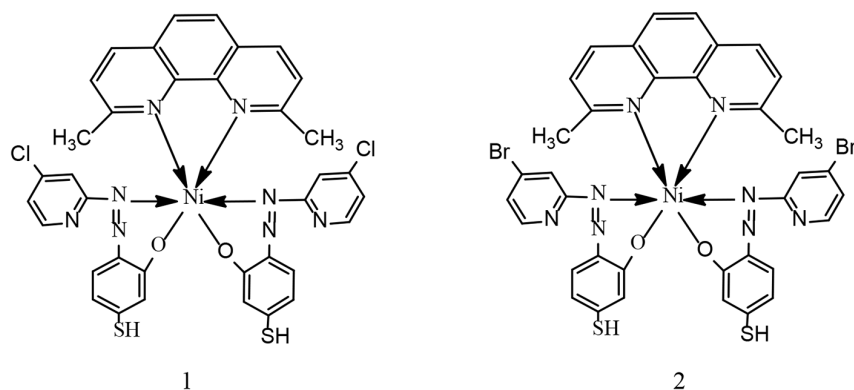
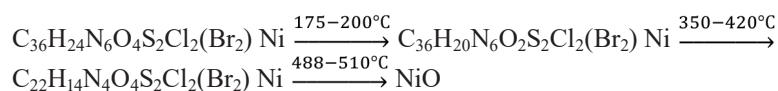
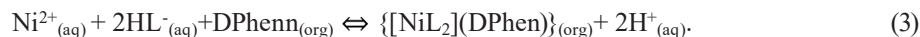


Fig. 4. Graphic formulas of complexes with different ligands

is accompanied by endoeffects on the DSC curve. According to mass spectrometry data, signals of water, chlorine, ammonia, carbon dioxide and sulfur dioxide are detected in the gas phase in the specified temperature range. The mass loss here is $\Delta m_{\text{exp}} = 88.5\%$ ($\Delta m_{\text{theor}} = 89.2\%$), the mass of the solid residue is 11.5% ($\Delta m_{\text{theor}} = 10.8\%$), {for **2** 90.5% ($\Delta m_{\text{theor}} = 90.2\%$), the mass of the solid residue is 9.5% ($\Delta m_{\text{theor}} = 9.8\%$)}, which is in good agreement with the experimental data. In both cases, the final product of thermolysis of the complex is NiO:



Equilibrium, extraction and stability constants. The complexation reaction can be predicted as follows:



Equilibrium constant (K_{eq}) of the reaction

$$K_{\text{eq}} = \frac{\{[\text{NiL}_2](\text{DPhen})\}_{\text{org}} [\text{H}^{+}]^2_{(\text{aq})}}{[\text{Ni}]^{2+}_{(\text{aq})} [\text{HL}^{-}]^2_{(\text{aq})} (\text{DPhen})_{(\text{org})}}. \quad (4)$$

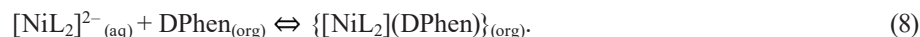
$$\frac{\{[\text{NiL}_2](\text{DPhen})\}_{\text{org}}}{[\text{Ni}]^{2+}_{(\text{aq})}} = \log \frac{A_x}{A_0 - A_x} = D. \quad (5)$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{D[\text{H}^{+}]^2_{(\text{aq})}}{[\text{HL}^{-}]^2_{(\text{aq})} (\text{DPhen})_{(\text{org})}}. \quad (6)$$

where, A_x – is the optical density for a given experiment; A_0 – is the optical density for complete binding of the nickel ion into a complex. Taking the logarithm of equation (6), we obtain

$$\log K_{\text{eq}} = \log D - 2\text{pH} - 2\log[\text{HL}^{-}] + \log[\text{DPhen}]. \quad (7)$$

To calculate the extraction constant, the reaction equation can be represented as follows:



The value of the extraction constant (K_{ex}) can be calculated from equation (9):

$$K_{\text{ex}} = \frac{\{[\text{NiL}_2](\text{DPhen})\}_{\text{org}}}{[\text{NiL}_2]_{(\text{aq})}^2 (\text{DPhen})_{(\text{org})}}, \quad (9)$$

If we substitute the value of equation (5) into equation (9), we get

$$K_{\text{ex}} = \frac{D}{(\text{DPhen})_{(\text{org})}}. \quad (10)$$

Taking the logarithm of expression (10), we obtain

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - \log [\text{DPhen}]. \quad (11)$$

The stability constants are calculated using equation (12): and are 9.34 for 1 and 8.06 for 2.

$$\log \beta_{s.c.} = \frac{C_c}{(C_{\text{Ni}} - C_c)(C_{L^{1,2}} - nC_c)^n}, \quad (12)$$

where C_{Ni} , $C_{L^{1,2}}$ and C_c are the concentrations of nickel ion, HAMPs and complexes, respectively.

The values of K_{eq} and K_{ex} , calculated using formulas (7), (11) and (12) respectively, are given in Table 1.

Comparison of methods for determining Ni(II) with known reagents and HAMPs in the presence of DPhen. It is evident that HAMPs has advantages over other reagents: the maximum of light absorption is shifted to the long-wave region of the spectrum [18–23] the molar coefficient of light absorption is much higher than the molar coefficients of light absorption of other complexes [21], the pH of the reaction is shifted to a more acidic region [21, 22] which increased selectivity.

Selectivity and interference study. The selectivity of the proposed methods for the determination of Ni(II) using the $L^{1,2}$ and DPhen reagents was systematically evaluated by examining the influence of potentially interfering ions commonly present in real sample matrices. The tolerance limits were defined as the maximum concentration of foreign ions causing a deviation of no more than $\pm 5\%$ in the absorbance signal of Ni(II).

It was established that alkali and alkaline earth metal ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), as well as rare earth elements, do not interfere even at a 1000-fold excess relative to Ni(II). The anions F^- , Cl^- , Br^- , SO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} and CH_3COO^- were also found to have no statistically significant effect at concentrations up to 500–1000-fold excess, confirming the high stability of the formed complexes.

Transition metal ions exhibit different interference behavior. Fe(III) and Ti(IV) interfere at 10-fold excess; however, their effect is completely eliminated by reduction with ascorbic acid. Cu(II) interferes at 5-fold excess but can be effectively masked by iodide ions, allowing tolerance up to at least 100-fold excess. Nb(V) and W(VI) interfere at relatively low concentrations (≈ 5 –10-fold excess), but their influence is successfully suppressed in the presence of oxalate and citric acid, respectively, increasing their tolerance limits to 50–100-fold excess.

These results demonstrate that the proposed method possesses high selectivity and can be reliably applied for the determination of Ni(II) in complex matrices due to the effective use of appropriate masking agents.

Analytical Applications

The developed extraction-photometric method was used to determine nickel in wastewater, oil samples and oil products. The results were found to be in good agreement with the results obtained by the standard known method (Table 2)

Table 2. Determination of Ni (II) in wastewater, oil and oil products ($n = 6$, $P = 0.95$)

Analyzed object	Method	Added, mg L ⁻¹	Found, mg L ⁻¹		S _r
			With additive	$\bar{X} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$	
Wastewater	CPMP	10.5	10.408	0.092±0.006	0.057
	BPMP	10.7	10.783	0.083±0.008	0.091
	DMG	10.6	10.697	0.097±0.003	0.074
Oil	CPMP	10.4	12.92	(2.52±0.17)·10 ⁻⁷	0.029
	BPMP	10.2	12.88	(2.68±0.15)·10 ⁻⁷	0.026
	DMG	10.3	12.75	(2.45±0.19)·10 ⁻⁷	0.032
Fuel oil	CPMP	17.9	19.71	(1.81±0.35)·10 ⁻⁶	0.041
	DMG	18.1	19.85	(1.75±0.26)·10 ⁻⁶	0.049
Hudron	BPMP	14.9	18.46	(3.56±0.31)·10 ⁻⁶	0.069

To evaluate the accuracy and precision of the proposed method, the relative standard deviation (RSD) and recovery values were calculated. The RSD values did not exceed 5 %, indicating good repeatability of the method. The recovery values were found to be in the range of 98.1–99.8 %, confirming the accuracy of the proposed procedure. The obtained results were compared with those of the standard dimethylglyoxime (DMG) method. Statistical comparison using Student's t-test showed no significant difference between the results at the 95 % confidence level, demonstrating the reliability of the developed method.

Conclusions

The interaction of Ni(II) ions with the azomercaptophenols – CPMP and BPMP – in the presence of DPhen was investigated by an extraction–spectrophotometric method. The complexes form rapidly (within 5 min), are stable in both aqueous and organic media, and are produced in the pH ranges 4.8–6.4 (CPMP) and 5.2–6.5 (BPMP). The extracted complexes show intense absorption maxima at 582 and 596 nm with high molar absorptivities ($\epsilon \approx (3.3\text{--}3.5) \times 10^4$). The Beer law is obeyed over a nickel concentration range of 0.18–22 µg mL⁻¹, and detection limits of 15–16 ng mL⁻¹ were achieved. The developed extraction-photometric method was used to determine nickel in wastewater, oil samples and oil products.

Conflict of interest

The authors of this work declare that they have no conflicts of interest.

References

- [1] Komova N.S., Danchuk A.I., Galushka V.V., Pavlov A.M., Serdobintsev A.A., Rusanova T.U. Test systems based on nanofibers obtained by electrospraying for determining nickel ions. *Russ. J. Anal. Chem.* 2022. Vol. 77(8). P. 734–740. https://doi.org/10.1134/S_1061934822080044
- [2] Smirnova S. V., Ilin D. V., Pletnev I. V. Extraction and ICP-OES determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector. *Talanta*. 2021. Vol.221. P. 485. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121485>
- [3] Ferreira S. C., Bezerra M. A., Santos A. S., Santos W. L. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. *Trends Anal. Chem.* 2018. Vol.100. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012>
- [4] Zhou F., Li Ch, Zhu H., Li Yo. A novel method for simultaneous determination of zinc, nickel, cobalt and copper based on UV–Vis spectrometry. *Optik*. 2019. Vol. 182(1). P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.159>
- [5] Gavazov K. B., Racheva P. V., Saravanska A. D. Extractive spectrophotometric determination and theoretical investigations of two new vanadium (V) complexes. *Molecules*. 2023.Vol. 28(18). P. 6723. <https://doi.org/10.3390/molecules28186723>
- [6] Prokhorova G. V., Ivanov V. M. Heterocyclic azo compounds in adsorptive inversion voltammetry of metal traces. *Moscow University Chem. Bull.* 2001. Vol. 42(4). P. 235.
- [7] Ivanov V. M., Mamedova A. M., Figurovskaya V. N., Chromaticity characteristics of two- and three-component vanadium (IV, V) 4-(2-pyridylazo)resorcinolates. *J. Anal. Chem.* 2007. Vol.62(1). P. 78. http://doi.org/10.1134/S_1061934807120052
- [8] Arabova Z. M., Korsakova N. V., Dedkov Y. U. Absorption-spectroscopic determination of rhodium using heterocyclic azo-compound. *Anal. Control.* 2013. Vol. 17(1). P. 102. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2013.17.1.014>
- [9] Zalov A. Z., Askerova Z. G., Yaksyeva Z. Z., Abasgulyeva U. B., Mammadova Sh. A., Huseynova P. F. Extraction-spectrophotometric study of the system nickel(II) – halogenasemercaptophenol -aminophenol – water – chloroform. *Chem. Problems*. 2024. Vol.4 (22). P. 436. <http://doi.org/10.32737/2221-8688-2024-4-436-446>
- [10] Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. *Methods of spectrophotometry in UV and visible regions in inorganic analysis*. Moscow: Binomial. Knowledge Lab., 2007.p. 711.
- [11] Gavazov K. B., Delchev V. B., Mileva K. T. A 2:2:2 complex of vanadium (V) with 4-(2-thiazolylazo)orcinol and 2,3,5-triphenyl-2h-tetrazolium chloride. *Acta Chimica Slovenica*. 2016. Vol. 63(3). P. 392. <http://doi.org/10.17344/acsi.2016.2431>
- [12] Gavazov K. B., Delchev V. B., Milcheva N. P., Toncheva G. K. Complex formation in a liquid-liquid extraction-chromogenic system for vanadium(IV). *Open Chem.* 2019. Vol.17(1). P. 599–605. <http://doi.org/10.1515/chem-2019-0071>
- [13] Zalov A. Z., Shirinov E. G., Safarova P. S. Tungsten (VI) complexes with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol in the presence of hydrophobic amines and their application. *J. Siberian Federal University. Chemistry*. 2025. Vol. 18(4). P. 505.
- [14] Rasulov C. K., Zalov A. Z., Ibrahimov H. I. Selective and sensitive extraction-photometric method for determining cobalt (II) in oil and petroleum products. *Processes Petrochem Oil*. 2023. Vol. 24(4). P. 743. <https://doi.org/10.36719/1726-4685/96/743-753>

- [15] Zalov A.Z. A mixed-ligand complex of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and diphenylguanidine. *Rus. J. Anal. Chem.* 2015. Vol.70(11). P. 1342. <https://doi.org/10.1134/s106193481509018x>
- [16] Bulatov M.I., Kalinkin I.P. *A practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis*. Moscow: Khimiya, 1972.p. 426.
- [17] Tarasevich B.N. *IR spectra of the main classes of organic compounds*. Reference Materials, Moscow: Mosk. Gos. Univ., 2012.p. 55.
- [18] Youssef H.M. Green and simple approach for flotation, preconcentration and enhanced spectrophotometric assessment of Ni(II) in aqueous solution using thiosemicarbazone. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, Vol. 16, P. 104902. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104902>
- [19] Akl M., Ahmad S.A. Ion flotation and flame atomic absorption spectrophotometric determination of nickel and cobalt in environmental and pharmaceutical samples using a thiosemicarbazone derivative. *Egypt. J. Chem.* 2019. Vol. 62(10). P. 1917–1931.
- [20] Kumar N., Tripathi A. Spectrophotometric determination of Nickel(II) using 2-acetylpyridine thiosemicarbazone. *Chemistry Research Journal*, 2020. Vol. 5(4). P. 261–269.
- [21] Islem Ch., Mounir M., Fakher J., Ahmed H. Ni(II) complex containing a thiosemicarbazone ligand: synthesis and spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 2021. Vol. 1223, P. 128944. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128944>
- [22] Rekha D., Kumar J.D., Jayaraj B. Nickel (II) determination by spectrophotometry coupled with preconcentration technique in water and alloy samples. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007. Vol.28(3). P. 373.
- [23] Gabriel S.P., Mariana P.V., Katia M.O., Claudia C.G. Comparative study of Ni(II) complexes with thiosemicarbazone-based ligands. *Molecules*, 2025. Vol. 30. P. 3516. <https://doi.org/10.3390/molecules30173516>

EDN: ILRCLG

УДК 543.427: 665.61.543.054

Sorption-X-Ray Fluorescence Determination of Inorganic Chlorides in Crude Oil Using Fine-Grained Ion-Exchange Resins

Olga P. Kalyakina^{a*},
Maria A. Polosukhina^a, Sergei N. Kalyakin^{a, b},
Sergei V. Kachin^a, Andrey P. Kuzmin^a

^a*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”,
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 04.02.2026, received in revised form 23.04.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. A procedure for the sorption-X-ray fluorescence determination of inorganic chlorides in crude oil was developed. At the first stage, inorganic chlorides were extracted from crude oil using deionized water. In aqueous extracts, the analytes were concentrated using an aqueous suspension of fine-grained anion exchanger AB-17–8. To aggregate the sorbate suspension, a flocculation process was employed with the addition of fine-grained cation exchanger KU-2–8. The filtered precipitate of the sorbate mixture of ion-exchange resins containing chloride ions was prepared for XRF measurements. The fluorescence of the studied samples was used as the analytical signal (ClK α line at 2,62 keV). The intensity of the XRF signal depends on the moisture content of the samples, increases synchronously as they are exposed to air after sorption, and reaches a constant value after 60 min. During sorption concentration of chloride ions from aqueous solutions, the recovery rates exceed 90,0 %, and the concentration factors reach 1900. The developed procedure was successfully tested on real crude oil samples. The linear dependence of the analytical signal on the analyte concentration is maintained up to 10 mg/dm³, the lower limit of determination is 1 mg/dm³, and the calculated detection limit is 0,03 mg/dm³.

Keywords: crude oil, inorganic chlorides, sorption concentration, X-ray fluorescence, determination.

Citation: Kalyakina O. P., Polosukhina M. A., Kalyakin S. N., Kachin S. V., Kuzmin A. P. Sorption-X-Ray Fluorescence Determination of Inorganic Chlorides in Crude Oil Using Fine-Grained Ion-Exchange Resins. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 418–427. EDN: ILRCLG



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: kalyakina@mail.ru

Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение неорганических хлоридов в нефти с использованием мелкодисперсных ионитов

О. П. Калякина^а, М. А. Полосухина^а,
С. Н. Калякин^{а, б}, С. В. Качин^а, А. П. Кузьмин^а

^аСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Разработана процедура сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения неорганических хлоридов в нефти. На первом этапе экстрагировали неорганические хлориды из нефти деионизованной водой. В водных экстрактах проводили концентрирование аналитов с использованием водной суспензии мелкодисперсного анионита АВ-17–8. Для агрегации суспензии сорбатов задействовали процесс флокуляции с добавлением мелкодисперсного катионита КУ-2–8. Отфильтрованный осадок сорбатной смеси ионитов с хлорид-ионами готовили для РФА измерений. В качестве аналитического сигнала использовали флуоресценцию исследуемых образцов (линия $\text{ClK}\alpha$ при энергии 2,62 кэВ). Величина РФА сигнала зависит от влажности образцов, синхронно возрастает по мере их выдерживания на воздухе после сорбции и достигает постоянной величины через 60 мин. При сорбционном концентрировании хлорид-ионов из водных растворов значения степеней извлечения превышают 90 %, а коэффициенты концентрирования достигают 1900. Разработанная процедура успешно апробирована при анализе реальных образцов нефти. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации аналитов сохраняется до 10 мг/дм³, нижняя граница определяемых содержаний – 1 мг/дм³, рассчитанный предел обнаружения составил 0,03 мг/дм³.

Ключевые слова: нефть, неорганические хлориды, сорбционное концентрирование, РФА, определение.

Цитирование: Калякина О. П., Полосухина М. А., Калякин С. Н., Качин С. В., Кузьмин А. П. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение неорганических хлоридов в нефти с использованием мелкодисперсных ионитов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 418–427. EDN: ILRCLG

Introduction

Inorganic chlorides (IC) of alkali and alkaline-earth metals (primarily NaCl , MgCl_2 , CaCl_2) are present in oil reservoir fluids and are co-extracted with the oil during production. Their concentrations can reach 2–3 g/dm³ and account for 0,3–0,4 % by weight [1]. These compounds tend to form solid salts, and under certain conditions, they release hydrogen chloride, which is highly corrosive. This can lead to corrosion and clogging of equipment, reduced productivity of atmospheric and vacuum columns, and

deterioration of residual petroleum products such as fuel oil, lubricating oils, tar, and others. Therefore, monitoring their levels in commercial oil is a critical task for the oil refining industry [2, 3].

The procedures for determining IC in crude oil are quite diverse; various research approaches, methods, and GOST standards are used [4–7]. The general algorithm of these procedures involves, at the first stage, the extraction of inorganic chlorides from crude oil and subsequent preparation of the extracts for analytical signal measurement [6]. Among the available techniques, titrimetric, potentiometric, and chromatographic methods are the most widely employed. A wide range of laboratory equipment is manufactured by well-known companies such as Agilent, Dani, PerkinElmer, Shimadzu, R&D Metachrom, Himanalitservice, and Chromatek Ltd, among others. The choice of a particular method depends on the requirements imposed on solving a specific analytical task. Nevertheless, the demand for innovative and effective procedures for IC determination, leveraging modern analytical methods, remains highly relevant. For this purpose, X-ray fluorescence (XRF) analysis proves to be a highly effective technique, widely used for the determination of organochlorine compounds, sulfur, and multiple elements in crude oil samples [8–11]. Special attention is given to building up methodological provisions for compact, field-portable XRF spectrometers such as the PANDA type. These instruments are equipped with a low-power X-ray tube and therefore are exempt from radiation monitoring and do not require a special permit for operation. This significantly expands the possibilities of their practical application, including in educational institutions.

The aim of the present study is to develop a procedure for determining inorganic chlorides in crude oil using X-ray fluorescence spectrometry. To overcome the limitations associated with the insufficient sensitivity of XRF measurements for elements with relatively low atomic numbers, the analytes were pre-concentrated on fine-grained ion-exchange resins, followed by preparation of suspensions with particle sizes of 70 μm for subsequent XRF analysis. It is known that the particle size is of great importance for XRF analysis of samples in the form of suspensions. For conventional XRF analysis, the particle size of suspensions must not exceed 75 μm [12, 13].

Experimental

The following materials were used in the work: oil samples, GSO 7262–96 composition of the chloride ion solution (Urallian Research Institute of Metrology, Russia), GSO 9294–2009 mass concentration of chloride salts in petroleum products, XSN-5-NS (Oil-Standard LLC, Russia), hydrochloric acid, sodium chloride, sodium hydroxide, ethyl alcohol, potassium hydroxide (CHRISTMAS+, Russia, p.a.), sodium carbonate, sodium bicarbonate (Sigma-Aldrich, USA), hexane, p.a. for chromatography (ECOS-1 JSC, Russia), nitric acid, p.ch. (Polychem LLC, Russia), KU-2–8 cationite, AV-17–8 anionite (TOKEM LLC, Russia), deionized water (Yonglin installation, Korea).

XRF analysis of suspensions was performed using a compact X-ray fluorescence spectrometer «PANDA» (manufactured by CJSC «Scientific Instruments», St. Petersburg, Russia). Measurement conditions: $\text{ClK}\alpha$ line at 2,62 keV voltage – 10 kV; current – 50 μA ; measurement time – 100 s. Spectral data were processed using the «ExACT Expert» software.

Ion chromatography measurements of aqueous solutions were performed on a high-performance LC-20 Prominence liquid chromatograph with LC Solution software (Shimadzu, Japan), equipped with a conductometric detector (CDD-10 Avp/10Asp), a 120 $\times$ 5 mm KanK-AS14 μm separating column (GEOKHI RAS, Russia) [14] and a 200 $\times$ 6 mm SPS-SAC 50 μm suppressive column (Aquilon PC LLC,

Russia). A carbonate buffer solution (2,5 mM Na_2CO_3 + 3,0 mM NaHCO_3) was used as an eluent. The volume of the injected sample is 100 μl . The eluent flow rate was 2.0 ml/min. The temperature of the column thermostat is 33 °C. The device was controlled and chromatograms were processed using the LC Solution program on a personal computer.

Before conducting the experiments, the ion-exchange resins were washed with distilled water. AV-17–8 was converted to the OH^- form by passing a 1 M NaOH solution through it, with a volume ratio of anion exchanger to alkali of 1:4. KU-2–8 was converted to the H^+ form by passing a 1 M HCl solution through it at a volume ratio of acid to cation exchanger of 1:20, followed by soaking the latter in 6 % HCl for two days.

Ion-exchange exchange resin suspensions were prepared by grinding the initial sorbents in a Pulverisette 2 laboratory mortar mill (Fritsch, Germany) at a force of 15 daN for 20 min, followed by fractionation based on their sedimentation time in water. Fractions with sedimentation times of 1 minute, 60 minutes, and 24 hours were separated sequentially. The particle size in individual fractions was determined microscopically. Fractions with particle sizes up to 70 μm were dried and used to prepare aqueous suspensions at a concentration of 100 mg/dm³. The suspension was stirred using a magnetic stirrer before application to ensure even distribution of the sorbent particles.

IC were extracted from oil samples using deionized water (oil-to-extractant volume ratio 1:10; extractant temperature 90 °C; extraction time 20 min). Upon completion of the extraction process, chloride ions were concentrated from the aqueous extracts using the ion-exchange exchange resins AB-17–8 and KU-2–8, which are widely used in analytical practice [15]. For this purpose, 0,05 cm³ of AB-17–8 anion-exchange resin suspension was added to 100 cm³ of the aqueous extract, stirred, and held for 10 min. Then, 0,05 cm³ of KU-2–8 cation-exchange resin suspension was added, stirred until flocculant formation, and the mixture was filtered through a 20 mm diameter paper disk («blue ribbon» filter paper) using a vacuum pump. It was visually observed that the formation of stable sorbate flakes occurs at a volume ratio of KU-2–8 to AV-17–8 suspensions of 1:1.

Prior to recording the analytical signal, the filtered mixture on the paper disk was covered with a Mylar film for XRF analysis, the surface was leveled, and the disk was placed in the sample chamber of the PANDA spectrometer. Fluorescence intensity measurements of the samples were performed immediately after filtration and again after 24 hours.

The calibration dependence was constructed using aqueous solutions of chloride ions at concentrations of 1, 3, 5, 7 and 10 mg/dm³, which were prepared from a certified reference material. All solutions underwent the same operations as described in the preceding section.

In the calculation of the detection limit, the background signal was represented by the fluorescence of the flocculant free of chloride ions. This flocculant was obtained from an aqueous solution and prepared under the same conditions used for constructing the calibration curve.

The developed procedure was tested using oil samples obtained from the Kuyumbinskoye oil field, located in the Yurubcheno-Tokhomskaya zone. The oil samples had a density up to 819 kg/m³, were classified as light, low-sulfur (0,06–0,64 % S), low-resin (2,41–21,21 % resins), low-paraffin (0,64–3,72 % paraffins), methane-type oils [16].

The experiment was carried out at the Center for Collective Use «Science-intensive methods of research and analysis of new materials, nanomaterials and mineral raw materials» of Siberian Federal University.

Results and their discussion

In the X-ray spectrum of a model aqueous sodium chloride solution, an intense $\text{ClK}\alpha$ peak is observed at an energy of 2,62 keV. Preliminary experiments showed that the lower limit of the determining levels of chloride ions in low-mineralized aqueous solutions was quite significant, at 0,022 mol/dm³ (780 mg/dm³). Thus, when determining trace amounts of these analytes in real samples by XRF analysis, problematic limitations may arise due to insufficient measurement sensitivity. To overcome the aforementioned limitations, sorption pre-concentration procedures for chloride ions, as described above, were carried out.

Using model aqueous solutions of chloride ions, a series of experiments was performed to assess the efficiency of the concentration process employing fine-dispersed ion-exchange resin AB-17–8. The extraction degrees of chloride ions by resin AB-17–8, denoted as R , were determined by means of the following calculation formula:

$$R, \% = \frac{(C_0 - C_r) \cdot 100}{C_0},$$

where C_0 is the initial concentration of chloride ions in the solution, mol/dm³; C_r is the residual concentration of chloride ion in the solution after sorption, mol/dm³.

Table 1 presents the results of R value determinations. As can be seen from Table 1, in the analyte concentration range of 3–10 mg/dm³, the R values exceed 90 %. The decrease in chloride extraction efficiency when their concentration is reduced to 1 mg/dm³ generally agrees with the kinetics of sorption pre-concentration.

Fig. 1 shows the test-derived dependence of the chloride-ion concentration in the phase of finely dispersed ion-exchange resin AV-17–8 on the initial anion concentration in the solution.

As can be seen from the approximation equation (Fig. 1), the concentration factor values for chloride ions are approximately 1900.

The obtained data (Table 1, Fig. 1) provide grounds to suggest the effectiveness of using AV-17–8 for the concentration of chloride ions prior to their subsequent XRF determination. However, there are differences in the values of analytical signals during XRF measurements of air-dry and wet sorbate samples.

Fig. 2 shows the dependence of the analytical signal magnitude on the exposure time of the sorbate samples in air before XRF measurements.

As can be seen from Fig. 2, the magnitude of the XRF signal increases synchronously as the sorbates are exposed to air, and reaches a constant value after 60 min.

Table 1. Results of determining the extraction efficiency of chloride ions from aqueous solutions using fine-grained ion-exchange resin AB-17–8

C_0 , mg/dm ³	C_0 , mol/dm ³ ·10 ⁵	C_r , mg/dm ³	C_r , mol/dm ³ ·10 ⁵	R , %
1	2,8	0,24	0,66	77
3	8,5	0,21	0,58	93
5	14	0,36	1,0	93
7	20	0,33	0,94	95
10	28	0,46	1,3	95

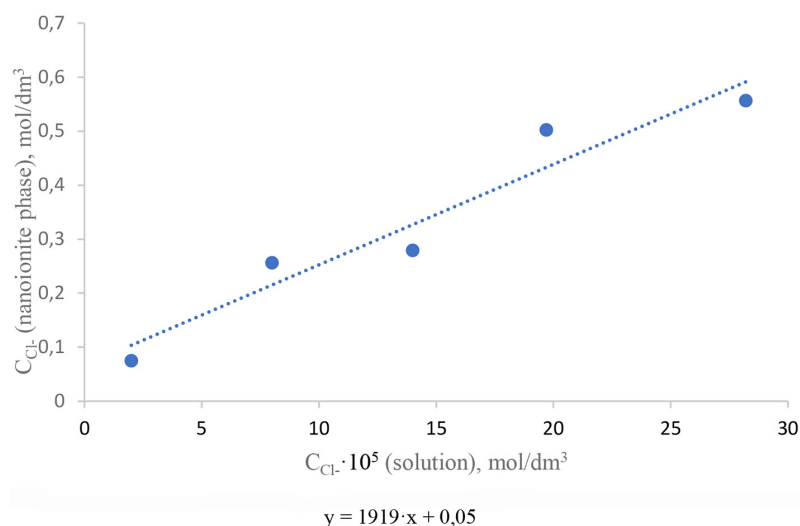
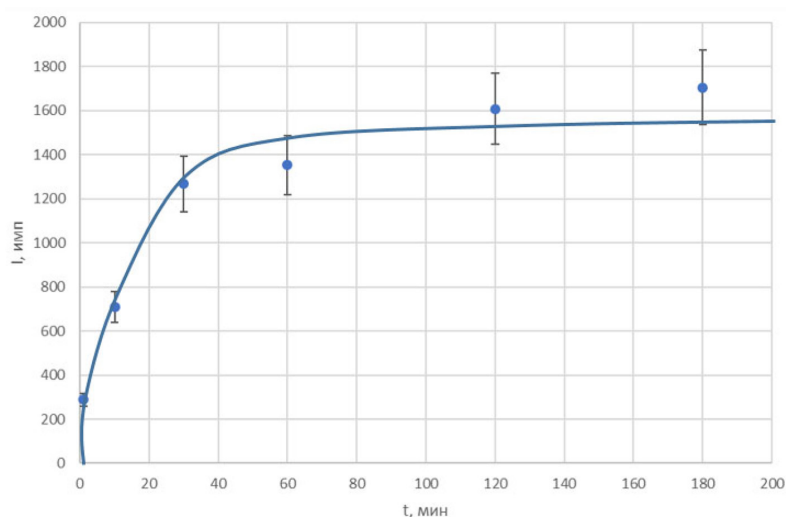


Fig. 1. Dependence of the chloride ion concentration in the phase of finely dispersed ion-exchange resin AV-17-8 on the initial concentration in the solution



«PANDA» spectrometer, voltage – 10 keV; current – 50 μA ; measurement time – 100 s; $C_{Cl^-} = 0,5 \text{ mg/dm}^3$

Fig. 2. Dependence of the X-ray signal magnitude on the exposure time of the sorbate samples in air

Fig. 3 (A, B) shows comparative calibration graphs for chloride ions determining by sorption X-ray fluorescence spectrometry.

The analytical signal during detection of wet samples is lower than that of air-dried samples, which is attributed to the swelling of the ion-exchange resin in the presence of water and, consequently, to a decrease in the volumetric concentration of the analyte. The use of 3A or 3B calibration graphs depends on the analytical problem being solved. In both cases, the linear dependence of the analytical signal on the analytes account is maintained up to 10 mg/dm^3 . In the case of XRF measurements of wet samples, the maximum rapidity of analysis is achieved immediately after the sorption process is

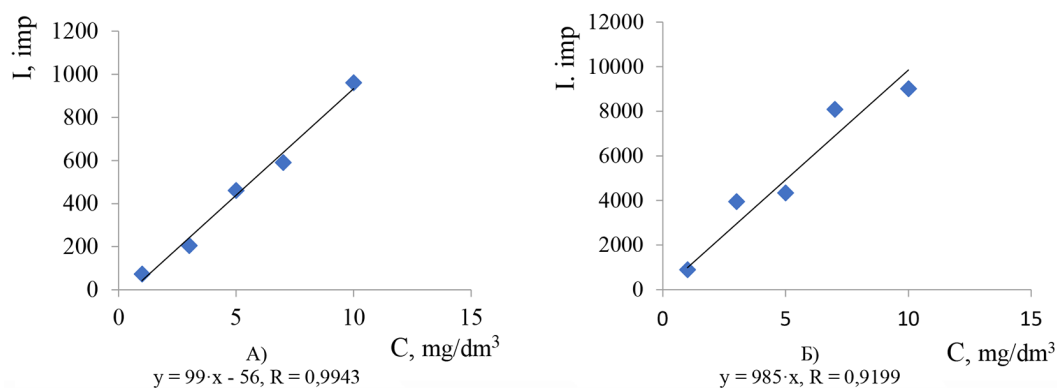


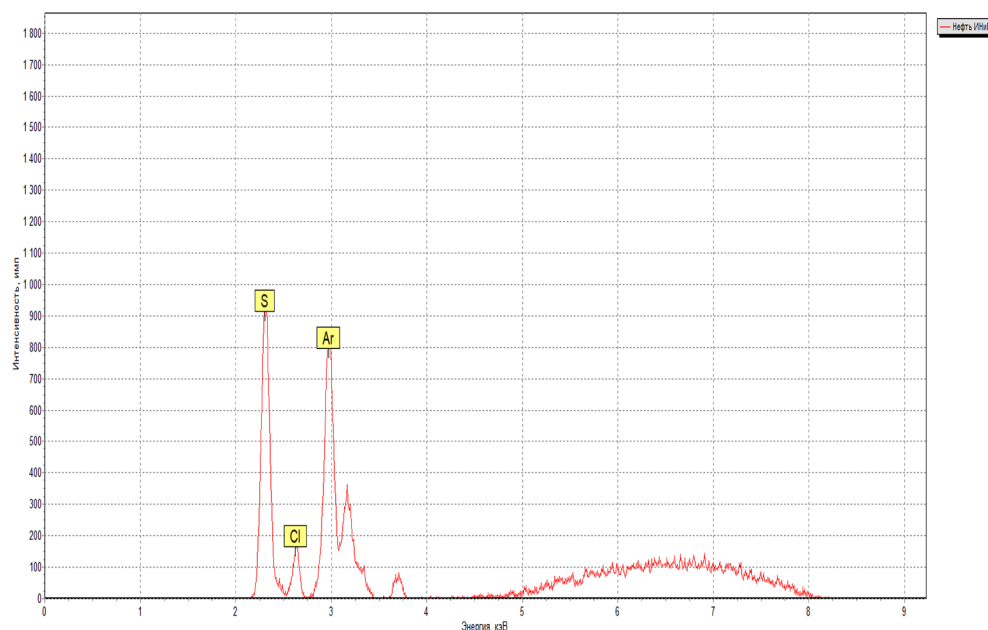
Fig. 3. Calibration graphs for chloride ions determining by sorption X-ray fluorescence spectrometry: A) measurement of wet samples; B) measurement of air-dry samples

completed. However, there is instability of the analytical signal over time (Fig. 2) and the sensitivity of the measurements is approximately an order of magnitude lower. The detection limit for chloride ion, calculated using the 3S criterion, was 0,79 mg/dm³. In the case of air-dry samples, the analytical signal is constant over time, and the calculated detection limit is reduced to 0,03 mg/dm³.

The developed approaches were employed by us to determine IC in real crude oil samples using the PANDA X-ray fluorescence spectrometer. Sample preparation of crude oil was carried out in accordance with the recommendations [6] and under the previously established optimal conditions [5]. Aqueous extracts were prepared for XRF analysis as described above.

Fig. 4 shows the XRF spectrum of a mixture of sorbates of fine-grained ion-exchange resins with chloride ions from a water extract of crude oil. As can be seen from Fig. 4, the preliminary sorption separation and concentration of chloride ions ensures satisfactory sensitivity and selectivity of XRF measurements at the level of 1,5 mg/kg. At the same time, the presence of sulfur does not interfere with the determination of chloride ions.

Thus, the procedure for determining IC in real crude oil samples using XRF detection is as follows. 10 cm³ of crude oil is placed into a separating funnel with a capacity of 250 cm³, followed by the addition of 100 cm³ of deionized water pre-heated to 90 °C. The mixture is then extracted for 20 min under stirring, with the stopper being periodically opened. Then, drain the aqueous phase and transfer it to a 250 cm³ separating funnel. Add hexane at a 2:1 ratio and extract for 10 min to remove any remaining oil residues. After the mixture separated into layers, the lower (aqueous) layer was drained into a beaker. Leave 0,5 cm³ of the aqueous layer in the separating funnel to avoid transferring the hexane extract into the flask. Using a graduated cylinder, measure 50 cm³ of the extract and transfer it to a 100 cm³ flask. To concentrate chloride ions, 0,05 cm³ of a fine-grained anion-exchange resin suspension is added to the aqueous extract, followed by stirring and holding for 10 min. Then, 0,05 cm³ of a fine-grained cation-exchange resin suspension is added, and the mixture is stirred until flocculant formation. The resulting flocculant is then filtered through a 20 mm disk («blue ribbon» filter paper) using a vacuum pump. The filtered mixture of ion-exchange exchange resins on the paper disk is covered with a Mylar film for XRF analysis, the surface is leveled, and the disk is placed into the sample chamber of the PANDA spectrometer for XRF measurements.



«PANDA» spectrometer, voltage – 10 kV; current – 50 μ A; measurement time – 100 s

Fig. 4. XRF spectrum of ion-exchange resin sorbates with chloride ions from a crude oil water extract. $C_{Cl^-} = 1,68$ mg/kg

Table 2. Results of the comparative determination of inorganic chlorides in oil ($P = 0,95$, $n = 2$)

Sample number	$C_{Cl^-} \pm \delta$, mg/kg		Calculated t-value	Table t-value
	X-ray fluorescence method	Ion chromatography		
1	$1,68 \pm 0,25$	$2,3 \pm 0,5$	0,9	4,3
2	$1,55 \pm 0,31$	$0,94 \pm 0,31$		
3	$1,43 \pm 0,21$	$1,56 \pm 0,24$		

Table 2 presents the analysis results for three crude oil samples. To assess the accuracy of the obtained data, ion chromatography was used as independent method [6]. To test the equality of mean values in two samples, Student's t-test was calculated.

As can be seen from Table 2, satisfactory agreement is observed between the data on the content of inorganic chlorides in oil obtained by X-ray fluorescence and ion chromatography. The calculated t-test value was 0,9, which does not exceed the tabulated (critical) value at the 5 % significance level.

Conclusion

The study was led to the first-ever development of a sorption-XRF procedure for determining inorganic chlorides in crude oil with fine-dispersed ion exchangers. The algorithm for its implementation involves the extraction of analytes from crude oil using deionized water, sorption concentration of chloride ions from aqueous solutions, and the preparation of suspensions using fine-grained ion-exchange resins AV-17-8 and KU-2-8 for XRF measurements on a PANDA-type

spectrometer. These XRF spectrometers are highly reliable, do not require specially equipped certified premises, and are exempt from radiation monitoring as well as from the need to obtain special permits for their operation.

The XRF procedure was successfully tested on real crude oil samples. The accuracy of the obtained results was confirmed by an independent method and statistical calculations of the t-test. The proposed approach allows eliminating matrix effects of the hydrocarbon base, as well as the interfering influence of organic chlorine-containing compounds and sulfur.

The obtained data allow us to recommend the developed procedure for use in general-purpose laboratories, including educational institutions.

References

- [1] Speight J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 5th Edition. CRC Press, 2014. 950.
- [2] Heidersbach R. *Metallurgy and corrosion control in oil and gas production*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2018. 368.
- [3] Groysman A. *Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry*. Springer International Publishing Switzerland, 2017. 356.
- [4] Астахов А. В. Определение соединений хлора в нефтепродуктах. *Аналитика*, 2021. 11(3), 224–228. [Astahov A. V. Determination of chlorine compounds in petroleum products. *Analytics*, 2021. 11(3), 224–228. (In Russ.)]
- [5] Полосухина М. А., Калякина О. П., Качин С. В. Оптимизация условий пробоподготовки нефти для определения хлорид-ионов методом ионной хроматографии. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2021. (10), 120–124. [Polosukhina M. A., Kalyakina O. P., Kachin S. V. Optimization of oil sample preparation conditions for the determination of chloride ions by ion chromatography. *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2021. (10), 120–124. (In Russ.)]
- [6] ГОСТ Р 21534–2021. *Нефть. Методы определения содержания хлористых солей*. [GOST R 21534–2021. *Oil. Methods for determining the content of chloride salts*. (In Russ.)]
- [7] ГОСТ Р 57033–2016. *Нефтепродукты жидкие. Определение следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов методом ионной хроматографии со сжиганием образца (CIC)*. [GOST R 57033–2016. *Liquid petroleum products. Determination of trace amounts of chlorides, fluorides, and bromides by combustion-ion chromatography (CIC)*. (In Russ.)]
- [8] Ревенко А. Г., Пашкова Г. В. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития (обзор). *Журнал аналитической химии*, 2023. 78(11), 980–1001. [Revenko A. G., Pashkova G. V. X-ray fluorescence analysis: current state and development prospects (review). *Journal of Analytical Chemistry*, 2023. 78(11), 980–1001. (In Russ.)]
- [9] ГОСТ 32139–2024. *Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии*. [GOST R 32139–2024. *Oil and petroleum products. Determination of sulfur content by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. (In Russ.)]
- [10] Doyle A., Saavedra A., Tristão M. L. B., Aucelio R. Q. Determination of S, Ca, Fe, Ni and V in crude oil by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using direct sampling on paper substrate. *Fuel*. 2015, 162, 39–46.

[11] Gazulla M.F., Orduña M., Vicente S., Rodrigo M. Development of a WD-XRF analysis method of minor and trace elements in liquid petroleum products. *Fuel*. 2013, 108, 247–253.

[12] Fernández-Ruiz R., Friedrich K.E.J., Redrejo M.J. Effect of modulation of the particle size distributions in the direct solid analysis by total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta B*. 2018, 140, 76–83.

[13] Pashkova G.V., Chubarov V.M., Akhmetzhanov T. F., et al. Total-reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the direct elemental analysis of ores: Application to iron, manganese, ferromanganese, nickel-copper sulfide ores and ferromanganese nodules. *Spectrochim. Acta B*. 2020, 168. Article 105856.

[14] Долгоносов А.М. Сорбенты КанК для ионных хроматографов. *Наука – производству*, 2001. (1), 52–56. [Dolgonosov A.M. KanK sorbents for ion chromatographs. *Science – Production*, 2001, 1, 52–56 (In Russ.)]

[15] Бондарева Л.П., Кунахова Е.Н., Никулина А.В. Ионнообменное концентрирование неорганических анионов из водных растворов. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*, 2016. (4), 222–227 [Bondareva L.P., Kunakhova E.N., Nikulina A. V. Ion-exchange concentration of inorganic anions from aqueous solutions. *Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 2016, 4, 222–227 (In Russ.)]

[16] Скворцов В.А. Оценка нефтегазоносности фундамента Южной части Сибирской платформы и поиски глубинной нефти. *Доклады Российской академии наук. Науки о Земле*, 2020, 492(1), 18–22 [Skvortsov V.A. Assessment of the petroleum potential of the basement of the Southern part of the Siberian Platform and the search for deep oil. *Reports of the Russian Academy of Sciences. Earth Sciences* 2020, 492(1), 18–22 (In Russ.)]



Petrochemistry

Нефтехимия

EDN: UKRUGK

УДК 622.276; 544.344.9

Synthesis and Phase Behavior of Binary and Ternary Systems of Deep Eutectic Solvents Based on Glycerol, Urea and Choline Chloride for the Creation of an Environmentally Friendly Oil-Displacing Composition for Enhanced Oil Recovery

Mekhrob R. Sholidodov*, Lubov' K. Altunina
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS (IPC SB RAS)
Tomsk, Russian Federation

Received 16.12.2025, received in revised form 07.05.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. In this study, binary and ternary deep eutectic solvents (DESs) based on glycerol, urea, and choline chloride were synthesized and studied to develop new environmentally friendly reagents for enhanced oil recovery. Melting points were determined using the capillary method, phase diagrams were constructed, and eutectic compositions were established for the binary systems: “glycerol – choline chloride” “choline chloride – urea” and “glycerol – urea”. A single eutectic point was identified for each system, the temperature of which was significantly lower than the melting points of the individual components. Based on the phase diagrams of the binary systems, a phase diagram was constructed for the ternary system “glycerol – urea – choline chloride” and its eutectic point was determined. The introduction of a third component was shown to further decrease the melting/freezing point compared to the eutectic points in the binary systems. The effect of water on the properties of the eutectic composition of the ternary DES system was studied. It was found that adding water as a fourth component results in a lower pour point compared to the eutectic point of the ternary system. As a result of these studies, a new alkaline oil-displacing composition based on surfactants and the ternary DES system with adjustable physicochemical and rheological properties was developed for use in enhanced oil recovery technologies.

Keywords: deep eutectic solvent, choline chloride, glycerin, urea, phase diagram, surfactant, enhanced oil recovery, alkaline oil-displacing composition, viscosity.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: sholidodov93@inbox.ru

Citation: Sholidodov M. R., Altunina L. K. Synthesis and Phase Behavior of Binary and Ternary Systems of Deep Eutectic Solvents Based on Glycerol, Urea and Choline Chloride for the Creation of an Environmentally Friendly Oil-Displacing Composition for Enhanced Oil Recovery. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 430–440. EDN: UKRUGK



**Синтез и фазовое поведение бинарных
и тройной систем глубоких эвтектических растворителей
на основе глицерина, карбамида и хлорида холина
для создания экологически чистой
нефтевытесняющей композиции
для увеличения нефтеотдачи пластов**

М. Р. Шолитодов*, Л. К. Алтунина
Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН)
Российская Федерация, Томск

Аннотация. В работе синтезированы и исследованы бинарные и тройные глубокие эвтектические растворители (ГЭР) на основе глицерина, карбамида и хлорида холина с целью разработки новых экологически чистых реагентов для увеличения нефтеотдачи пластов. Капиллярным методом определены температуры плавления, построены фазовые диаграммы и установлены составы эвтектик для бинарных систем: «глицерин – хлорид холина», «хлорид холина – карбамид» и «глицерин – карбамид». Для каждой системы выявлена одна эвтектическая точка, температура которой значительно ниже температур плавления индивидуальных компонентов. На основе фазовых диаграмм бинарных систем построена фазовая диаграмма тройной системы «глицерин – карбамид – хлорид холина», определена ее эвтектическая точка. Показано, что введение третьего компонента приводит к дальнейшему снижению температуры плавления/застывания по сравнению с эвтектическими точками в бинарных системах. Исследовано влияние воды на свойства эвтектического состава тройной системы ГЭР. Установлено, что добавление воды в качестве четвертого компонента приводит к снижению температуры застывания по сравнению с эвтектической точкой тройной системы. В результате проведенных исследований была разработана новая щелочная нефтевытесняющая композиция на основе ПАВ и тройной системы ГЭР с регулируемыми физико-химическими и реологическими характеристиками для применения в технологиях увеличения нефтеотдачи.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, холина хлорид, глицерин, карбамид, фазовая диаграмма, ПАВ, увеличение нефтеотдачи пластов, щелочная нефтевытесняющая композиция, вязкость.

Цитирование: Шолитодов М. Р., Алтунина Л. К. Синтез и фазовое поведение бинарных и тройной систем глубоких эвтектических растворителей на основе глицерина, карбамида и хлорида холина для создания экологически чистой нефтывытесняющей композиции для увеличения нефтеотдачи пластов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 430–440. EDN: UKRUGK

Introduction

Increasing the oil recovery rate from depleted oil fields is one of the key challenges in global oil production. Traditional methods of enhanced oil recovery are often unprofitable in reservoirs with heavy and highly viscous oil and low permeability, which stimulates the search for new methods of enhanced oil recovery (EOR).

Chemical methods of enhanced oil recovery, which involve injecting polymers, surfactants, alkalis, or compounds based on them into the formation, are effective. However, they have disadvantages such as high cost, toxicity, and negative impacts on equipment and the environment [1–5].

To address the problem of oil recovery from heavy, highly viscous oil reservoirs, common methods include thermal, gas, and chemical reservoir stimulation. A special place is occupied by technologies using oil-displacing compositions aimed at reducing the viscosity and modifying the structure of heavy oil directly in the reservoir. However, the chemical reagents used in these methods often have a number of drawbacks, including high cost, toxicity, poor biodegradability, and a tendency to form stable water-in-oil emulsions.

In this context, deep eutectic solvents (DERs) represent a new class of “green chemistry” functional materials that are attracting the attention of scientific researchers. DERs are formed by mixing two or more safe and inexpensive hydrogen bond acceptor and hydrogen bond donor components, resulting in a significant reduction in the melting point of the mixture compared to the individual components [6]. Due to their low volatility, non-toxicity, biodegradability, high stability at high temperatures and salinity, and tunable properties, DERs find application in various fields of science, from catalysis to petroleum engineering [7–15].

The aim of this study is to synthesize and study the phase behavior of binary DESs systems: “choline chloride – glycerol”, “choline chloride – urea” and “urea – glycerol” as well as the ternary DES system “choline chloride – glycerol – urea” to determine optimal compositions stable in the liquid phase over a wide temperature range. Based on the obtained data, a concept for developing environmentally friendly oil-displacing compositions based on these systems for depleted fields, including those in the northern regions, is proposed.

Experimental

The synthesis was carried out by mixing the DES components in specified molar ratios. Choline chloride (XX) ($\geq 98\%$, chemically pure) was pre-dried in a vacuum oven at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 hours. Glycerol (Gl) ($\geq 99,5\%$, chemically pure) and urea (U) ($\geq 99\%$, chemically pure) were used without further purification. To obtain binary DESs of choline chloride – glycerol, choline chloride – urea, and urea – glycerol, the mixture was placed in a round-bottomed flask and heated on a magnetic stirrer with heating at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and constant stirring until a clear, homogeneous liquid was formed. The ternary DES system of “glycerol – urea – choline chloride” was obtained in a similar manner, varying the molar ratios of the components.

To synthesize three new two-component DESs and one three-component DES system, chemically pure substances were used: glycerin, urea, and choline chloride.

The solubility of the ternary system “glycerol – urea – choline chloride” was measured by dissolving the DES in water until it precipitated, then maintaining the aqueous solution at a certain temperature, separating the precipitate and determining the amount of dissolved substance.

The density of the composition solutions and formation fluids was determined using the pycnometric method and an EASY D 40 density meter.

The determination of the pH values was carried out using a microprocessor laboratory pH meter manufactured by HANNA Instruments.

Thermal analysis and determination of phase transition temperatures were performed using the capillary method on a Stuart SMP 30 instrument in the temperature range from minus 70 °C to 150 °C at a heating/cooling rate of 1 °C/min. For binary systems, a series of mixtures were studied with a compositional increment of 10 mol.%. For the ternary system, isothermal diagrams were constructed on a triangular diagram, examining the compositional network.

Results and Discussion

Fig. 1–3 show the fusibility diagrams of binary and ternary DES systems.

Fig. 1 shows the phase equilibrium diagram of the DES. It can be seen from the diagram that the binary DES system “glycerol – choline chloride” is characterized by one eutectic point (the lowest point of the solidus line, designated by the symbol “E”) (Fig. 1) with a melting/freezing point of minus 35,5 °C. The melting point of the mixture in the molar ratio of components $C_3H_8O_3$: $C_5H_{14}ClNO$ (60: 40 mol.%) is significantly lower than the melting points of the individual initial components of the mixture (melting point glycerol – 17 °C, melting point choline chloride – 302 °C).

The presence of a single eutectic point and the absence of other extremes on the liquidus line indicate the absence of formation of chemical compounds: the system exists as a mixture of components

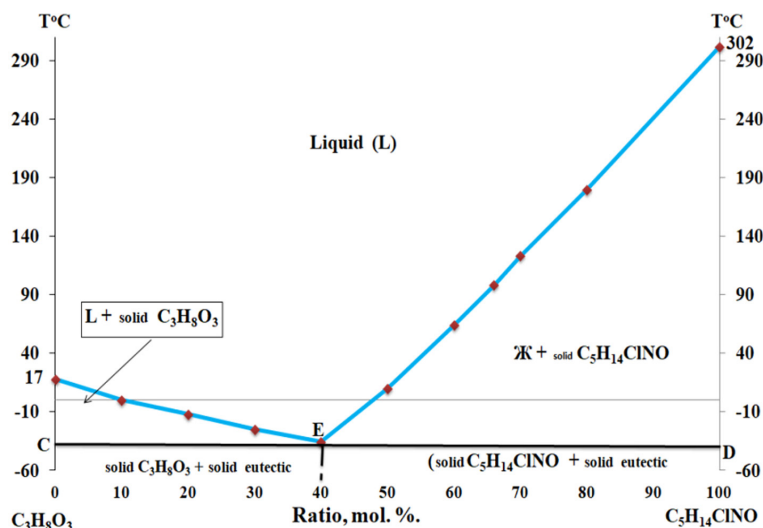


Fig. 1. Phase diagram of the fusibility of the binary system of DES “glycerol – choline chloride”

with donor-acceptor interactions. Points A and B on the ordinate axes of the phase diagram correspond to the melting points of pure glycerol and choline chloride.

Changing the molar ratio of the components in the binary system “glycerol – choline chloride” affects the melting point of the binary system. Below the curve AE of the phase diagram, there is a solid phase of glycerol and a liquid melt of glycerol and choline chloride.

The ratio of “solid phase of glycerol” / “liquid melt of the binary system” changes from point A (there is only a “solid phase of urea” (L + solid glycerol) to point E (there is only a “liquid melt of the binary system”), along the curve AE there is an enrichment of the binary system of choline chloride.

Fig. 2 shows the phase diagram for the fusibility of a binary DES system based on glycerin and urea. The binary DES system of glycerin and urea is characterized by a single eutectic point without the formation of chemical compounds at a crystallization temperature of minus 26,8 °C for a composition of 60 mol.% glycerin and 40 mol.% urea.

A study of the phase equilibrium of DES revealed that the urea-choline chloride binary system is characterized by a single eutectic point (Fig. 3), which has a lower melting point than the individual components. No formation of chemical compounds was observed. The melting point of DES with a component ratio of 33 mol.% choline chloride and 67 mol.% urea is 12 °C.

One of the factors leading to a decrease in melting/freezing temperature is the formation of intermolecular hydrogen bonds via the donor-acceptor mechanism. A study of the phase diagrams showed that all three binary systems studied are DESs.

In the “glycerol – urea” (Fig. 4a) and “glycerol – choline chloride” (Fig. 4b) systems, glycerol acts as a hydrogen bond donor, while urea and choline chloride act as hydrogen bond acceptors. However, in the “urea – choline chloride” binary system, the nature of the interaction reverses: choline chloride serves as an acceptor, while urea acts as a hydrogen bond donor. This donor-acceptor interaction results in the formation of molecular complexes in all systems (Fig. 4).

The results of a study of a ternary DES system based on glycerol, urea, and choline chloride showed that the addition of urea to the binary system “glycerol – choline chloride” led to the formation

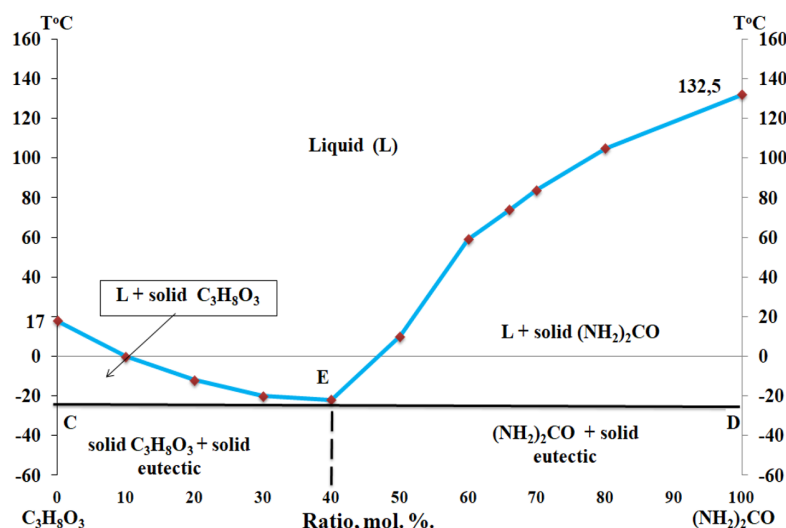


Fig. 2. Phase diagram of the fusibility of the binary system of DES “glycerin – urea”

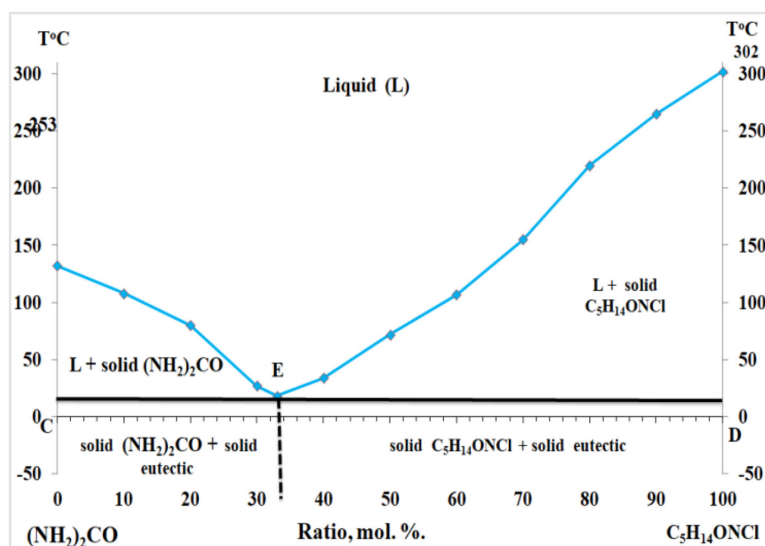


Fig. 3. Phase diagram of the binary system of the DES “urea – choline chloride”

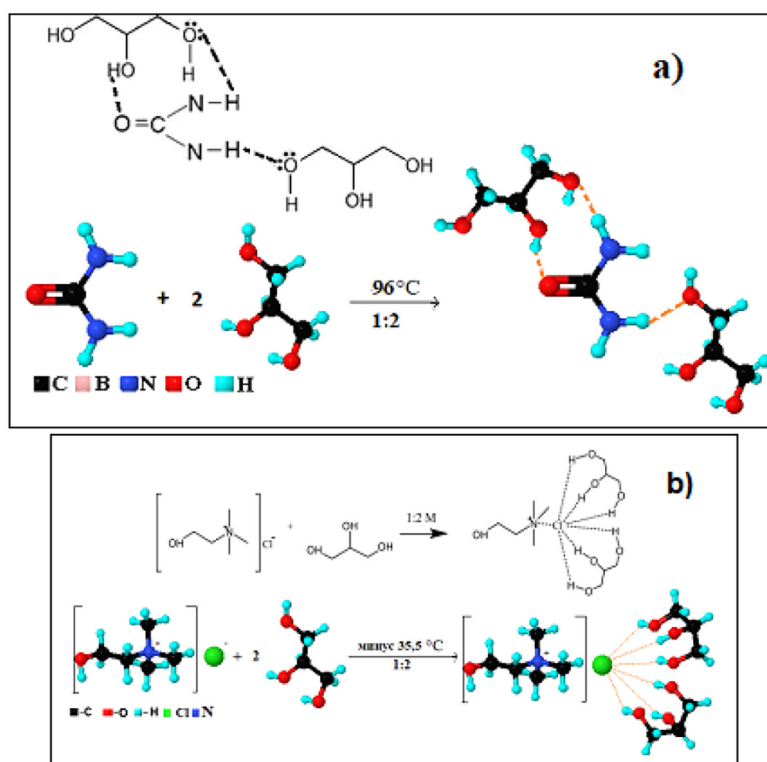


Fig. 4. Scheme of donor-acceptor interaction: a) glycerol and urea; and b) glycerol and choline chloride

of a new eutectic point and a decrease in the melting/freezing point of the eutectic compositions. The addition of glycerol to the binary DES system “urea – choline chloride” also reduced the crystallization temperature at which the system remains a liquid. A large “core” of compositions that demonstrated

glass transition upon cooling without signs of crystallization was identified in the triangular diagram, which is a valuable property for practical applications under variable temperature conditions (Fig. 5). The melting/freezing point for the eutectic composition of 34,5 mol% glycerol, 50,5 mol% urea, and 15,0 mol% choline chloride was minus 49,1 °C.

In the ternary system “glycerol – urea – choline chloride”, choline chloride acts as an acceptor of hydrogen bonds in relation to the donors – urea and glycerol (Fig. 6).

Thus, the key advantage of the tertiary DES system of glycerol, urea, and choline chloride is the ability to control the melting point, which enables the production of liquid commercial forms of oil-displacing compositions. Studies of the phase diagrams of binary and ternary DES systems have

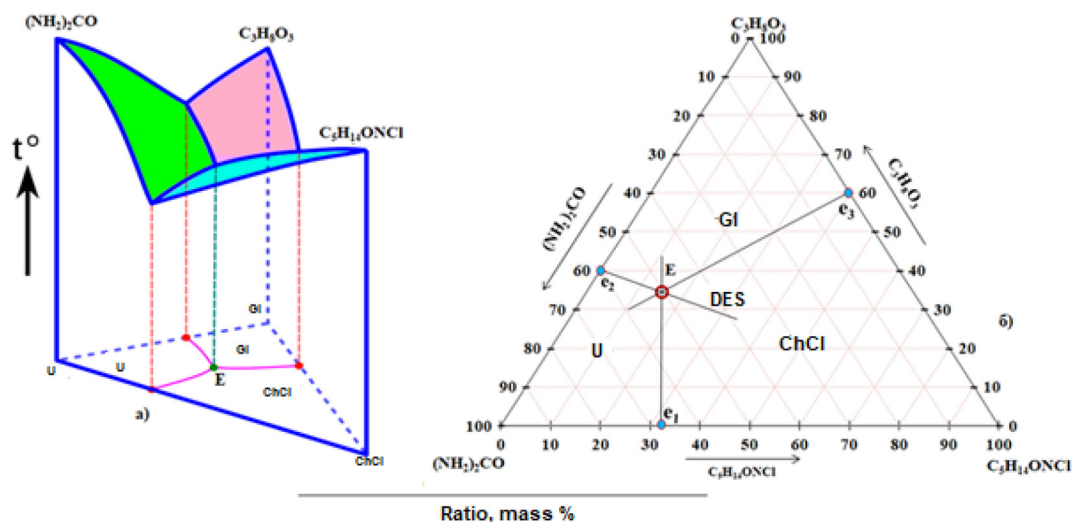


Fig. 5. a) Spatial phase diagram and b) Phase diagram of the ternary DES system “glycerol – urea – choline chloride”

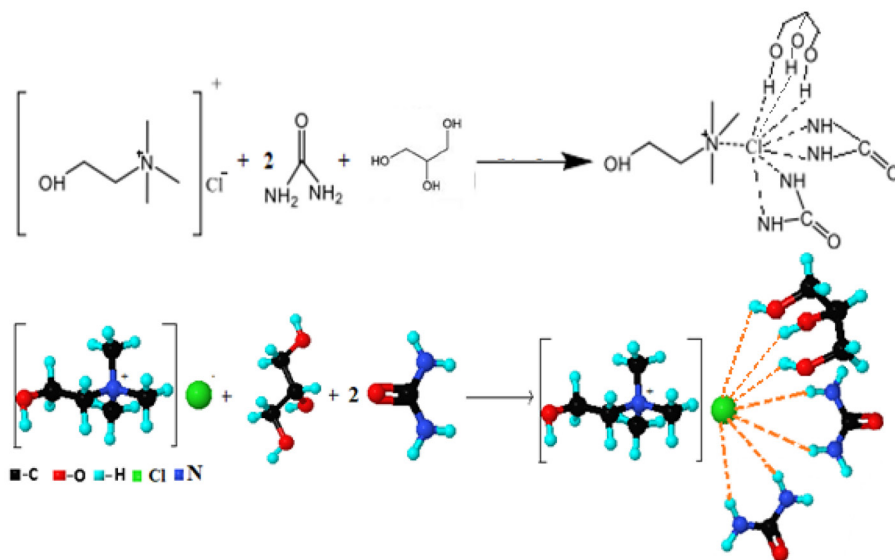


Fig. 6. Scheme of donor-acceptor interaction of DES components based on glycerin, urea and choline chloride

shown that they can be used to develop a liquid commercial form of an oil-displacing composition for enhanced oil recovery.

The choice of commercial forms for oil-displacing compositions is particularly important for oil recovery in northern regions. The availability of low-freezing liquid commercial forms (LCF) of composition concentrates solves critical logistics and storage issues. LCF concentrates can be stored in standard tanks, eliminating the need for expensive specialized tanks with heating systems. This allows for the transportation and storage of oil-displacing composition concentrates over a wide temperature range. Furthermore, the finished liquid commercial form of the oil-displacing composition, in concentrate form, readily dissolves in water directly at the field site, eliminating the need for high-tech heating and dissolution equipment, thereby eliminating the risk of freezing and additional energy costs.

A study of the phase equilibrium diagrams of ternary DES systems and water revealed that the pour point of aqueous solutions decreases depending on the concentration of the ternary DES systems. New eutectic points are also observed. The pour point of these compositions is lower than that of the eutectic compositions of ternary DES systems, and for the quaternary DES system “glycerin – urea – choline chloride – water” it is minus 56 °C (Fig. 7). This quaternary DES system could be used to develop a liquid commercial form of an oil-displacing composition for enhancing oil recovery at fields in northern regions and the Arctic.

A eutectic composition of the ternary DES system was chosen as the basis for creating a new oil-displacing composition. To prepare working solutions, these eutectic compositions were dissolved in water and a surfactant was added.

During the study, a comprehensive study was conducted on the physicochemical properties of the resulting aqueous solutions of the ternary DES system. The primary focus was on studying the dependence of the pour point on concentration, as well as determining the hydrogen ion exchange ratio (pH) (Fig. 8).

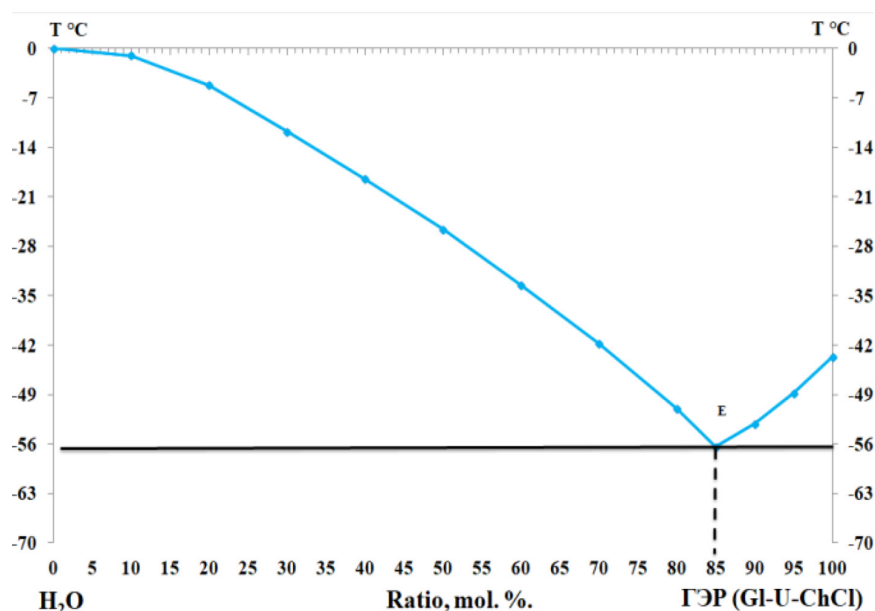


Fig. 7. Phase equilibrium diagram of the quaternary system “DES “glycerol – urea – choline chloride” – water”

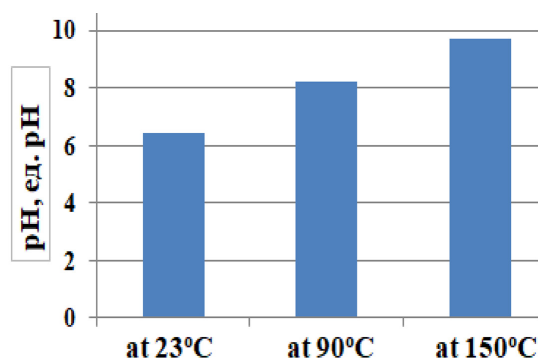


Fig. 8. Change in pH after thermostating the solution of the triple DES system “glycerin – urea – choline chloride” at different temperatures

For the quadruple system “DES “glycerin – urea – choline chloride” – water” at low temperatures, a neutral environment is characteristic, the pH of which is in the range from 6,0 to 7,0 pH units (Fig. 8).

When the temperature is raised to 90 and 150 °C and the aqueous solution of the “glycerol – urea – choline chloride” ternary system is held for up to 6 hours, the pH increases to a range of 9,0–10,0 units (Fig. 8). This is due to the fact that after increasing the temperature above 70 °C, the urea, which is part of the DES ternary systems, hydrolyzes to form carbon dioxide (CO₂) and an ammonia buffer system.

The use of an alkaline oil-displacing composition based on ternary DES systems leads to the formation of carbon dioxide and an ammonia buffer system directly in the formation under the influence of formation temperature.

The system’s maximum buffering capacity is achieved in the pH range of 9,0–10,0 pH units, creating optimal conditions for surfactant action. This helps reduce interfacial tension and liquefy highly viscous layers or films at the oil-water-rock interface. Dissolution of CO₂ under reservoir conditions leads to a 2–6-fold reduction in oil viscosity, significantly increasing oil recovery. This property was used in the development of an alkaline oil-displacing system based on eutectic mixtures of the ternary DES system.

The composition’s effects result in a decrease in oil viscosity, reduced interfacial tension and clay swelling, and increased formation fluid mobility. This, in turn, contributes to an increase in oil displacement efficiency and a reduction in residual oil saturation, making the production process more efficient. The compositions are classic Newtonian fluids, meaning the stress-shear rate relationship is linear, and the viscosity of the solutions is independent of shear rate (Fig. 9).

As a result of the study of the rheological and physicochemical characteristics of the composition, it was shown that it is characterized by an adjustable viscosity of up to 551,96 mPa·s and a density of up to 1,2333 (Table 1).

Conclusion

In this study, binary and ternary systems of deep eutectic solvents based on choline chloride, glycerol, and urea were synthesized and characterized. Their phase diagrams were constructed using the capillary method, enabling the identification of compositions stable in the liquid state over a wide temperature range. It was established that the ternary system exhibits increased stability compared to binary systems. The lowest melting point is characteristic of the quaternary DES system based

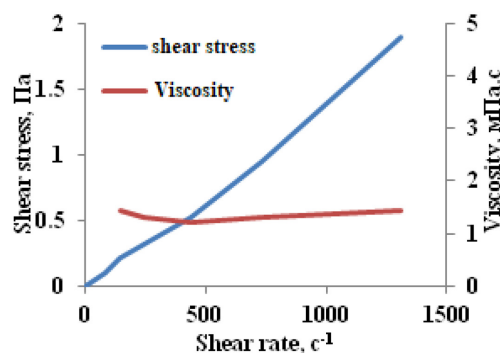


Fig. 9. Rheological flow curves and viscosity dependence of solutions of alkaline oil-displacing composition

Table 1. Results of studies of the physicochemical and rheological characteristics of the composition

Composition	Freezing point, °C	Density, g/cm ³	Viscosity, mPa·s	Hydrogen index, pH
“glycerin – urea – choline chloride”	down to minus 58	up to 1,2333	up to 551,96	6,45

on choline chloride, glycerol, urea, and water. The melting/freezing point for the DES composition “glycerol – urea – choline chloride – water” was minus 56,0 °C.

The decrease in the melting/crystallization temperature of DES is explained by intermolecular forces and self-association during donor-acceptor interactions between the components, which leads to a decrease in the lattice energy between the DES components with the destruction of the solid crystalline structures of the DES components. This means that melting molecular complexes requires less energy than melting the individual starting components. Furthermore, the destruction of the crystalline structure of the DES components in eutectic compositions can also lead to changes in their physicochemical and rheological properties.

Thus, their properties can be easily adapted for various purposes. As a result of the research, a new alkaline oil-displacing composition based on surfactants and a ternary DES system with adjustable physicochemical and rheological properties was developed for use in enhanced oil recovery technologies.

This work (research, scientific work) was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 126012716057–6).

References

- [1] Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V. Trends and prospects of physicochemical methods for enhanced oil recovery of heavy oil fields. *Chem. Sustainable Dev.* 2018, 26(3), 240–255. DOI: 10.15372/KhUR 20180303.
- [2] Ruzin L.M., Morozuk O. A. *Methods of enhanced oil recovery (theory and practice)*. Ukhta: USTU. 2014. 127 p.
- [3] Altunina L.K., Kuvshinov V. A. Physicochemical methods for enhancing oil recovery from oil fields. *Russ. Chem. Rev.* 2007, 76(10), 971–987. DOI: 10.1070/RC 2007v076n10ABEH003723.

- [4] Surguchev M. L. Secondary and tertiary methods of enhancing oil recovery. Moscow: Nedra, 1985. 308 p.
- [5] Amir J.B., Fatemeh G., Ali A., Ali R., Yousef K. A comprehensive review of advanced polymer gel technologies in enhanced oil recovery and water production control. *Ore and Energy Resource Geology*. 2025, 19, 100109. <https://doi.org/10.1016/j.oreoa.2025.100109>.
- [6] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.* 2003, 1, 70–71. DOI: 10.1039/B 210714G.
- [7] Xu P., Zheng G.-W., Zong M.-H., Li N., Lou W.-Y. Recent Progress on Deep Eutectic Solvents in Biocatalysis. *Bioresour. Bioprocess.* 2017, 4, article number: 34.
- [8] Khandelwal S., Tailor Y.K., Kumar M. Deep Eutectic Solvents (DESs) as Eco-friendly and Sustainable Solvent/Catalyst Systems in Organic Transformations. *J. Mol. Liq.* 2016, 215, 345–386.
- [9] Li X., Choi J., Ahn W.S.S., Row K.H. Preparation and Application of Porous Materials based on Deep Eutectic Solvents. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2018, 48 (1), 73–85.
- [10] Wang XiuLi, Lu Y., Shi L., Yang D., Yang Y. Novel low viscous hydrophobic deep eutectic solvents liquid-liquid microextraction combined with acid base induction for the determination of phthalate esters in the packed milk samples. *Microchem. J.* 2020, 159, 105332. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105332>.
- [11] Ghaedi H., Lal B., Ayoub M., Shariff A.M., Sufian S. Measurement and correlation of physicochemical properties of phosphonium-based deep eutectic solvents at several temperatures (293.15 K– 343.15 K) for CO₂ capture. *J. Chem. Thermodyn.* 2017, 113, 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.05.020>.
- [12] Ghaedi H., Ayoub M., Sufian S., Shariff A.M., Lal B., Wilfred C.D. Density and refractive index measurements of transition-temperature mixture (deep eutectic analogues) based on potassium carbonate with dual hydrogen bond donors for CO₂ capture. *J. Chem. Thermodyn.* 2018, 118, 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.11.008>.
- [13] Chandran D., Khalid M., Walvekar R. Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review. *J. Mol. Liq.* 2019, 275, 312–322. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.051.
- [14] Zhang Y., Ji X., Lu X. Choline-based deep eutectic solvents for CO₂ separation: review and thermodynamic analysis *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018, 97, 436–455. DOI: 10.1016/j.rser.2018.08.007.
- [15] Delgado-Mellado N., Larriba M., Navarro P., Rigual V., Ayuso M., García J., Rodríguez F. Thermal Stability of Choline Chloride Deep Eutectic Solvents by Tga Ftir-Atr Analysis. *Journal of Molecular Liquids*. 2018, 260, 37.

EDN: TGRLOL

УДК 628.477

Catalytic Cracking of Plastic Waste Mixtures: Influence of Zeolite Properties on Product Composition

Uliana A. Frolova*, Nikita N. Sviridenko,
Khoshim Kh. Urazov, Anton A. Vosmerikov
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

Received 24.02.2025, received in revised form 07.04.2026, accepted 20.05.2026

Abstract. This work studied the composition of products from the catalytic cracking of plastic waste mixtures consisting of polyethylene (low and high density), polypropylene, polystyrene, and polyethylene terephthalate in the presence of various zeolites. The introduction of zeolites significantly affects the distribution of gaseous and liquid products, as well as the nature of the resulting hydrocarbons. It was shown that with a total yield of liquid products of 79–83 % wt., their fractional and hydrocarbon composition significantly depends on the nature of the catalyst. Zeolites contribute to an increase in the yield of light fractions (up to 360 °C) compared to thermal cracking, providing an increase of up to 8.6 % by weight and shifting the distribution towards gasoline components. The yield of gaseous products during the catalytic cracking of plastic waste varies between 7.1–16.6 % wt. The most pronounced formation of gaseous products and light hydrocarbons is observed when using a zeolite with the highest concentration of acidic centers and moderate specific surface area. At the same time, a zeolite with a more developed surface and larger pores contributes to the yield of heavier fractions and reduces the share of light products.

Keywords: plastic, waste, gasoline, diesel fuel, gases, transformation.

Acknowledgements. The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation № 24–73–00058, <https://rscf.ru/project/24–73–00058/>.

Citation: Frolova U. A., Sviridenko N. N., Urazov Kh. Kh., Vosmerikov A. A. Catalytic Cracking of Plastic Waste Mixtures: Influence of Zeolite Properties on Product Composition. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2026, 19(2), 441–450. EDN: TGRLOL



Каталитический крекинг смесей пластиковых отходов: влияние характеристик цеолитов на состав продуктов

У. А. Фролова, Н. Н. Свириденко,
Х. Х. Уразов, А. А. Восмериков

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. В данной работе был изучен состав продуктов каталитического крекинга смесей пластиковых отходов, состоящих из полиэтилена (низкой и высокой плотности), полипропилена, полистирола и полиэтилентерефталата, в присутствии различных цеолитов. Введение цеолитов существенно влияет на распределение газообразных и жидких продуктов, а также на характер образующихся углеводородов. Показано, что при общем выходе жидких продуктов 79–83 % мас. их фракционный и углеводородный состав существенно зависит от природы катализатора. Цеолиты способствуют увеличению выхода светлых фракций (НК-360 °С) по сравнению с термкрекингом, обеспечивая их прирост до 8,6 % мас. и смещение распределения в сторону бензиновых компонентов. Выход газообразных продуктов при каталитическом крекинге пластиковых отходов варьируется в пределах 7,1–16,6 % мас. Наиболее выраженное образование газообразных продуктов и лёгких углеводородов наблюдается при использовании цеолита с максимальной концентрацией кислотных центров и умеренной удельной поверхностью. В то же время цеолит, обладающий более развитой поверхностью и крупными порами, способствует выходу более тяжёлых фракций и снижению доли светлых продуктов.

Ключевые слова: пластик, отходы, бензин, дизельное топливо, газы, трансформация.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24–73–00058, <https://rscf.ru/project/24–73–00058/>.

Цитирование: Фролова У. А., Свириденко Н. Н., Уразов Х. Х., Восмериков А. А. Каталитический крекинг смесей пластиковых отходов: влияние характеристик цеолитов на состав продуктов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2026, 19(2). С. 441–450. EDN: TGRLOL

Введение

Рост потребления пластмасс в глобальном масштабе привёл к значительному увеличению накопления пластиковых отходов, которые плохо поддаются традиционным методам утилизации [1]. При этом ежегодное образование пластиковых отходов продолжает расти [2], что делает актуальным развитие химических методов переработки, способных превращать такие отходы в полезные углеводородные продукты и сырьё для нефтехимической промышленности. Термический и каталитический крекинг рассматривается как перспективная альтернатива традиционным подходам, поскольку позволяет разрушать длинные макромолекулы полимеров и получать более лёгкие углеводороды с контролируемыми характеристиками [3, 4].

Термический крекинг пластиковых отходов представляет собой деструкцию полимеров при высоких температурах с образованием газообразных, жидких и твёрдых продуктов [5–9]. Важной проблемой при применении термических процессов к смесям пластиковых отходов является сложность управления путями реакций из-за различной структуры и термической стабильности компонентов, таких как полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полистирол (PS) и полиэтилентерефталат (PET), и снижение селективности по целевым топливным фракциям ограничивает его практическое применение [10].

В последние годы активно развиваются исследования в области каталитического термоллиза и крекинга полимерных отходов с использованием различных типов катализаторов. Так, в работах [11–13] показано, что применение цеолитов (например, HZSM-5, HY) и мезопористых материалов (MCM-41) позволяет существенно повысить выход лёгких углеводородов и ароматических соединений за счёт кислотных центров и развитой пористой структуры катализаторов. В частности, в работе [11] продемонстрировано увеличение выхода ароматических соединений при использовании цеолита HZSM-5, однако отмечается быстрое дезактивирование катализатора вследствие коксообразования. В исследовании [12] показано, что мезопористые катализаторы обеспечивают улучшенную диффузию макромолекул, но обладают меньшей кислотностью и, как следствие, более низкой селективностью к ароматическим углеводородам. В работе [13] рассмотрен каталитический крекинг смешанных пластиковых отходов, однако влияние текстурных характеристик катализатора на распределение продуктов остаётся недостаточно изученным.

Таким образом, несмотря на значительные достижения в области каталитического крекинга полимерных отходов, остаются нерешёнными вопросы, связанные с установлением взаимосвязи между текстурными характеристиками и селективностью процессов. Среди множества типов катализаторов особое внимание уделяется цеолитам, обладающим высокой удельной поверхностью, пористой структурой и кислотными свойствами, которые способствуют ускорению реакций разрыва C–C-связей и образованию лёгких углеводородов [14].

Механизмы каталитического крекинга пластмасс включают сложную сеть реакций, при этом структура и кислотность цеолитов играют ключевую роль в направлении этих реакций и распределении продуктов [15]. Кроме того, текстурные свойства катализаторов – удельная поверхность, размер и распределение пор – существенно влияют на эффективность каталитического разложения [16]. Каталитические системы на основе цеолитов способны не только снижать энергетические барьеры, но и изменять механизмы формирования ароматических соединений и олефинов, что открывает путь к более целенаправленному получению ценных продуктов. Это направление требует дальнейших исследований с целью повышения выхода ценных продуктов, сокращения энергетических затрат и минимизации негативного воздействия на окружающую среду. В связи с этим, цель данной работы – установление влияния характеристик цеолитов на состав получаемых продуктов каталитического крекинга пластиковых отходов.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовали смесь полипропилена (PP), полиэтилена низкой (LDPE) и высокой плотности (HDPE), полиэтилентерефталата (PET) и полистирола (PS) в соотношении, представленном в табл. 1 [1, 7, 17, 18, 19].

Таблица 1. Состав смеси пластиковых отходов

Table 1. Composition of the plastic waste mixture

Тип пластика	HDPE	LDPE	PET	PP	PS
Содержание, % мас.	22,8	25,1	12,7	31,6	7,8

Таблица 2. Текстуальные и кислотные характеристики цеолитов

Table 2. Textural and acidic characteristics of zeolites

Цеолит	Площадь поверхности по БЭТ (м ² /г)	Силикатный модуль	Размер пор, нм	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
№ 1	314	100	1,9	751
№ 2	393	40	2,6	1075
№ 3	874	5	7,4	929

Крекинг смеси проводили в автоклаве объемом 12 см³ при температуре 475 °С, продолжительности эксперимента 5 минут и скорости нагрева 40 °С/мин [18, 19]. В качестве катализаторов использовали различные цеолиты, характеристики которых представлены в табл. 2.

Выход газа определяли по потере массы реактора после удаления газообразных продуктов (путем взвешивания реактора до и после). Жидкие продукты собирали, реактор промывали хлороформом и взвешивали. Разница в массе реактора до и после рассматривалась, за вычетом массы загружаемого катализатора, как твердый продукт (кокс).

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определялся косвенным методом путем расчета на основании определения индивидуального углеводородного состава методом газохроматографического анализа с пламенно-ионизационным детектором (ГХ–ПИД). Анализ проводили на хроматографе «Кристалл-2000М», оснащённом кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м и внутренним диаметром 0,22 мм со стационарной фазой SE-54; газ-носитель – гелий. В хроматограф вводили жидкие продукты крекинга (термолизное масло), предварительно отделённые от твёрдого остатка и водной фазы и подвергнутые фильтрации. Хроматографирование осуществляли при линейном повышении температуры термостата колонки от 40 до 290 °С со скоростью 15 °С/мин. Идентификацию компонентов проводили по временам удерживания н–алканов с использованием калибровочной смеси C₈–C₄₀ (Sigma–Aldrich), что позволило определить распределение н–алканов в анализируемых образцах. Оценку фракционного состава осуществляли расчётным путём на основе сопоставления времён удерживания с интервалами температур кипения, установленными по стандартной смеси н–алканов. Разделение на бензиновую (НК-200 °С) и дизельную (200–360 °С) фракции проводили по соответствующим диапазонам времён удерживания.

Определение углеводородного состава газообразных продуктов крекинга проводили с помощью газохроматографического метода на хроматографе «Кристалл-5000» согласно ГОСТ 31371.3–2008. Детектирование водорода, кислорода и азота проводилось на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний

диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 мл/мин. Разделение углеводородов C_1 – C_6 проведено на колонке, наполненной полимерным сорбентом Porapak R (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл/мин.

Содержание непредельных углеводородов определяли методом йодного числа согласно ГОСТ 2070–82. Жидкий продукт обрабатывался спиртовым раствором йода, после завершения реакции избыток йода, не вступивший в реакцию, титруется раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала (индикатор). Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта.

Кислотность поверхности цеолитов определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака. Эксперименты по температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД– NH_3) проводили с помощью прибора Autosorb-1–C/TCD (Quantachrome Instruments, США) оборудованного детектором по теплопроводности. Навеску образца цеолита (0,5 г) прокачивали в потоке кислорода при температуре 550 °C в течение 3 часов, затем образец охлаждали в потоке инертного газа до 100 °C, после чего проводили адсорбцию аммиака в проточном режиме в течение 10 минут. Физически адсорбированный аммиак удаляли вакуумированием при той же температуре в течение 2 часов. Сигналы ТПД записывались в температурном интервале от 100 до 550 °C при скорости нагрева 10 °C/мин в потоке гелия (36 мл/мин).

Результаты и их обсуждение

Как видно из данных табл. 3, с добавкой каждого исследуемого цеолита усиливается коксообразование. С увеличением количества катализатора выход кокса проходит через минимум – для катализатора № 1–0,5 %, для № 2–0,5 и 1,5 % и для № 3–0,5 % мас. В то же время максимальный выход кокса для всех исследуемых катализаторов наблюдается при количестве катализатора 2,0 % мас. и составляет 10,4–10,8 % мас. Для образцов цеолита № 1 и № 2 выход газообразных продуктов проходит через минимум и максимум, но всегда превышает 10 % мас. Выход газообразных продуктов для цеолита № 3 изменяется резко, так при добавке 0,25 % катализатора выход газа снижается с 15,4 до 8,0 % мас. Далее наблюдается рост газа до 16,2 % с увеличением добавки катализатора до 1,0 % и далее снижается до 7,1 % мас. Выход жидких продуктов для всех катализаторов в среднем составляет 79–83 % мас., что на уровне термокрекинга.

Несмотря на незначительные отличия в выходе жидких продуктов содержание светлых фракций изменяется значительно (рис. 1). Для цеолитов № 1 и № 2 наблюдается увеличение выхода светлых фракций по сравнению с термическим крекингом при добавлении 0,25 и 1,0 % мас. Наибольший прирост светлых фракций при добавлении 0,25 % № 1 и № 2 и составляет 8,1 и 8,6 % мас. соответственно. Это обусловлено значительной деструкцией компонентов, выкипающих выше 360 °C, что приводит не только к увеличению выхода светлых фракций, но и как описывалось выше, побочных продуктов. Стоит при этом отметить, что цеолиты № 1 и 2 способствуют изменению соотношения бензиновых и дизельных фракций, с двукратным преобладанием бензина в составе жидких продуктов крекинга. Использование большего количества цеолитов № 1 и № 2 приводит к замедлению реакций крекинга, что видно по снижению деструкции высококипящих компонентов. При использовании цеолита

Таблица 3. Выход продуктов крекинга смеси пластиковых отходов в присутствии катализаторов

Table 3. Yield of cracking products of a mixture of plastic waste in the presence of catalysts

Цеолит	Содержание, % мас			
	Цеолит	ЖП	Газ	Кокс
№ 1	0,25	80,8	13,3	5,9
	0,50	83,4	12,9	3,7
	1,0	81,9	12,9	5,2
	1,5	84,4	10,1	5,5
	2,0	75,2	14,0	10,8
	0,0	82,0	15,4	2,6
№ 2	0,25	80,0	12,9	7,1
	0,50	79,4	16,3	4,3
	1,0	81,1	12,6	6,3
	1,5	85,7	10,0	4,3
	2,0	73,0	16,6	10,4
	0,0	82,0	15,4	2,6
№ 3	0,25	82,8	8,0	9,2
	0,50	82,2	15,1	2,7
	1,0	79,1	16,2	4,7
	1,5	82,2	8,3	9,5
	2,0	82,4	7,1	10,5
	0,0	82,0	15,4	2,6

№ 3 выход светлых фракций, выкипающих до 360 °С меньше, чем при термкрекинге в среднем на 1–5 % мас., за исключением применения 2.0 % мас. цеолита № 3, где выход целевых продуктов составляет 55,3 % мас. В этом эксперименте отмечается минимальное количество бензиновых фракций 13,8 % мас. и максимальное количество высококипящих фракций (>360 °С) – 27,1 % мас. Такое распределение продуктов связано с текстурными характеристиками цеолита № 3. Более высокая удельная поверхность и увеличенный размер пор по сравнению с цеолитами № 1 и № 2 способствуют быстрой диффузии промежуточных продуктов и их десорбции с поверхности катализатора, что ограничивает протекание вторичных реакций крекинга. В результате замедляется последовательная деструкция по пути >360 °С → 200–360 °С → НК-200 °С → газ, что приводит к накоплению тяжёлых фракций и снижению выхода бензиновых продуктов.

Как видно из рис. 2, при термическом крекинге исследуемой смеси пластиковых отходов в составе жидких продуктов содержится 43,8 % мас. олефинов. Использование цеолита № 1 способствует увеличению данного показателя на 2,1 % мас., в то время как цеолиты № 2 и № 3 снижают на 0,7 и 1,4 % мас. соответственно содержание олефинов.

Состав газообразных продуктов крекинга смеси пластиковых отходов представлен в табл. 4. При термическом крекинге суммарный выход газа составляет 15,4 % мас., при этом основную долю газовой фазы формируют углеводороды C₂–C₅ (9,72 % мас.) и оксиды углерода (3,40 % мас.), содержание метана достигает 1,55 % мас., тогда как доли водорода и олефинов невелики.

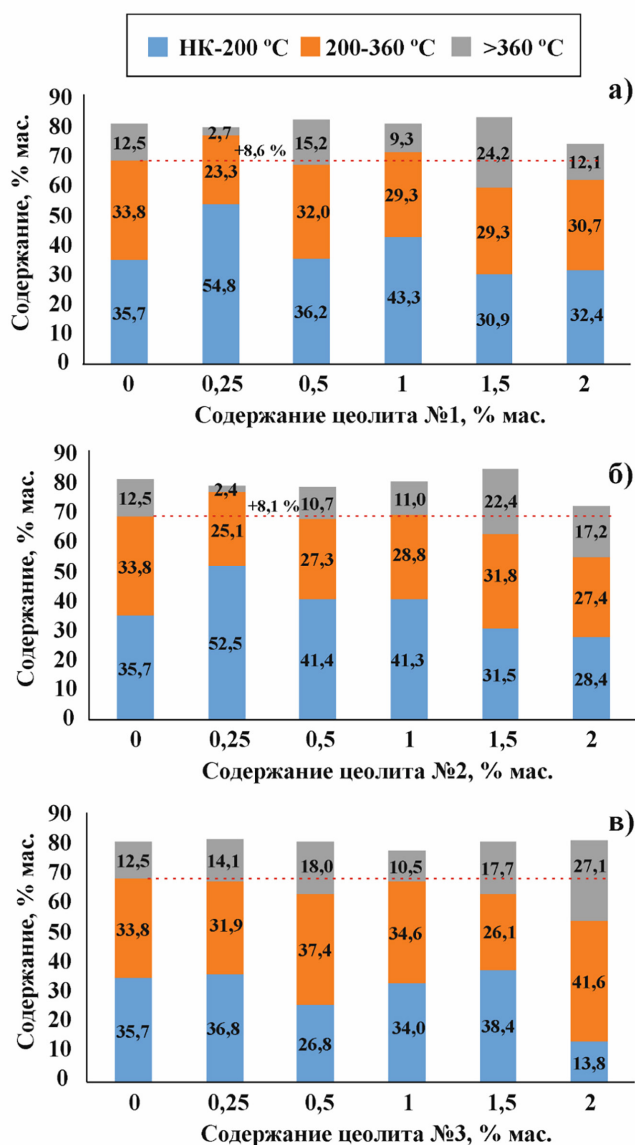


Рис. 1. Фракционный состав жидких продуктов крекинга в присутствии цеолитов: а) № 1; б) № 2; в) № 3

Fig. 1. Fractional composition of liquid cracking products in the presence of zeolites: а) No. 1; б) No. 2; в) No. 3

Введение цеолитов приводит к перераспределению компонентов газовой фазы и изменению общего выхода газа. Для цеолита № 1 характерно варьирование выхода газа от 10,0 до 16,6 % мас. в зависимости от количества катализатора. При этом увеличивается образование CO и CO₂ (до 5,83 % мас.), возрастает содержание метана (до 1,96 % мас.), а также изменяется доля углеводородов C₂–C₅. Наблюдается значительное увеличение образования олефинов C₂ и C₄, суммарное содержание которых может достигать порядка 0,7–1,0 % мас. (в 2–2,5 раза), что свидетельствует об усилении вторичных реакций крекинга и дегидрирования на кислотных центрах.

Использование цеолита № 2, обладающего наибольшей концентрацией кислотных центров, способствует более выраженному образованию лёгких углеводородов и олефинов. При

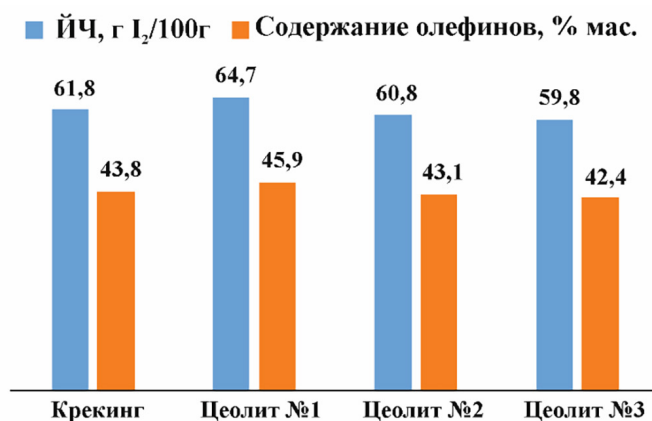


Рис. 2. Содержание олефинов в жидких продуктах крекинга пластиковых отходов с добавлением различных цеолитов

Fig. 2. The content of olefins in liquid cracking products of plastic waste with the addition of various zeolites

Таблица 4. Состав газообразных продуктов крекинга смеси пластиковых отходов

Table 4. Composition of gaseous cracking products of a mixture of plastic waste

Цеолит	Кол-во катализатора	Содержание, % мас.							
		Σ	H ₂	CO+CO ₂	CH ₄	n-C ₂ -C ₅	i-C ₄ -C ₅	Олефины	
								C ₂	C ₄
№ 1	0,0	15,4	0,03	3,40	1,55	9,72	0,25	0,28	0,15
	0,25	12,9	0,03	3,53	1,43	6,76	0,19	0,42	0,55
	0,50	16,3	0,03	5,83	1,96	7,39	0,18	0,54	0,37
	1,0	12,6	0,02	3,96	1,35	6,20	0,19	0,40	0,47
	1,5	10,0	0,01	3,07	1,05	5,14	0,13	0,31	0,30
	2,0	16,6	0,05	5,55	1,87	7,83	0,23	0,51	0,56
№ 2	0,0	15,4	0,03	3,40	1,55	9,72	0,25	0,28	0,15
	0,25	13,3	0,03	4,46	1,60	6,14	0,16	0,46	0,45
	0,50	12,9	0,01	4,36	1,26	6,15	0,15	0,43	0,51
	1,0	12,9	0,03	4,64	1,94	5,40	0,13	0,40	0,35
	1,5	10,1	0,01	3,59	1,38	4,39	0,10	0,35	0,26
	2,0	14,0	0,04	4,35	1,31	7,13	0,18	0,42	0,56
№ 3	0,0	15,4	0,03	3,40	1,55	9,72	0,25	0,28	0,15
	0,25	8,0	0,03	3,41	0,83	3,29	0,04	0,39	0,01
	0,50	15,1	0,04	3,57	1,46	8,54	0,28	0,46	0,74
	1,0	16,2	0,05	4,86	1,78	8,68	0,26	0,54	0,55
	1,5	8,3	0,02	2,67	0,96	3,98	0,13	0,25	0,29
	2,0	7,1	0,02	3,27	0,77	2,73	0,03	0,25	0,02

отдельных концентрациях катализатора фиксируется увеличение доли метана до 1,94 % мас., предельных C_2-C_5 – до 7,13 % мас., а суммарный выход газа достигает 16,6 % мас. При этом доля CO и CO_2 остаётся на уровне 4,4–4,6 % мас., за исключением 1,5 % мас. катализатора. Повышенная кислотность данного цеолита интенсифицирует распад макромолекул, что приводит к росту содержания низкомолекулярных компонентов газовой фазы.

Для цеолита № 3, характеризующегося развитой поверхностью и крупным размером пор, состав газов отличается большим различием. При добавке катализатора в количестве 0,25, 1,5 и 2,0 % выход газа снижается до 7,1–8,3 % мас., уменьшается содержание метана (до 0,77–0,96 % мас.) и предельных C_2-C_5 (до 2,73–3,98 % мас.), что указывает на менее глубокую деструкцию полимеров. В то же время при 0,5–1,0 % мас. цеолита № 3 наблюдается повышенный выход газа до 15,1–16,2 % мас. с увеличением доли углеводородов C_2-C_5 и олефинов. Для данного цеолита отмечается схожий выход CO и CO_2 , как и при термокрекинге, при меньшем выходе газа более чем в 2 раза. Выход газообразных продуктов состава $i-C_4-C_5$ для всех исследуемых цеолитов ниже, чем при термическом крекинге.

Заключение

В результате проведённого исследования установлено, что характеристики цеолитов оказывают определяющее влияние на выход, распределение и состав продуктов каталитического крекинга смеси пластиковых отходов. Выход жидких продуктов для всех исследованных систем сохраняется на уровне 79–83 % мас., однако существенно изменяется их фракционный и углеводородный состав. Цеолиты № 1 и № 2 способствуют увеличению выхода светлых фракций на 8 % мас. и смещению распределения в сторону бензиновых компонентов, что связано с усилением процессов деструкции высококипящих компонентов. Максимальный прирост светлых фракций достигается при добавлении 0,25 % мас. катализатора. При этом повышение кислотности (цеолит № 2) усиливает вторичные реакции крекинга, что приводит к увеличению выхода газообразных продуктов до 16,6 % мас. и росту доли метана, C_2-C_5 –углеводородов и олефинов в газовой фазе. Цеолит № 3, обладающий высокой удельной поверхностью и крупным размером пор, характеризуется более мягким характером воздействия. При ряде концентраций отмечается снижение выхода светлых фракций и увеличение доли высококипящих соединений (>360 °C). Это свидетельствует о меньшей глубине вторичного крекинга и замедлении последовательной деструкции тяжелых компонентов. Анализ состава газообразных продуктов показал, что с увеличением кислотности катализатора возрастает вклад лёгких углеводородов и олефинов, тогда как крупнопористая структура способствует снижению глубины крекинга.

Список литературы / References

- [1] OECD. *Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060*. OECD Publishing 2022. Paris, France. Available online: https://www.oecd.org/en/publications/global-plastics-outlook_aaledf33-en.html
- [2] PlasticsEurope. *Plastics – The Facts 2022. PlasticsEurope 2022*. Available online: <https://plasticseurope.org>
- [3] Al-Sabagh A.M., Yehia F.Z., Eshaq G., Rabie A.M., ElMetwally A.E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum* 2016, 25(1), 53–64.

- [4] Kots P.A., Doika P.A., Vance B. C., Najmi S., Vlachos D. G. Tuning high density polyethylene hydrocracking through mordenite zeolite crystal engineering. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2023, 11, 9000–9009.
- [5] Sharuddin S.D.A., Abnisa F., Daud W.M.A.W., Aroua M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* 2016, 115, 308–326.
- [6] Donaj P.J., Kaminsky W., Buzeto F., Yang W. Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste Management* 2012, 32, 840–846.
- [7] Chang S. H. Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: A review. *Science of the Total Environment* 2023, 877, 162719.
- [8] Korai M.S., Mahar R.B., Uqaili M.A. Optimization of waste-to-energy routes through biochemical and thermochemical treatment options of municipal solid waste in Hyderabad, Pakistan. *Energy Conversion and Management* 2016, 124, 333–343.
- [9] Misra Y., Kumar D.J.P., Mishra R. K., Kumar V., Dwivedi N. Thermocatalytic pyrolysis of plastic waste into renewable fuel and value-added chemicals: A review of plastic types, operating parameters and upgradation of pyrolysis oil. *Water-Energy Nexus* 2025, 8, 55–72.
- [10] Budsareechai S., Hunt A.J., Ngernyen Y. Catalytic pyrolysis of plastic waste for the production of liquid fuels for engines. *RSC Advances* 2019, 9, 5844–5857.
- [11] Maite A., Gartzen L., Maider A., Gorka E., Javier B., Martin O. Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52, 10637–10645.
- [12] Ratnasari D.K., Nahil M. A., Williams P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2017, 124, 631–637.
- [13] Tian X., Zeng Z., Liu Z., Dai L., Xu J., Yang X., Yue L., Liu Y., Ruan R., Wang Y. Conversion of low-density polyethylene into monocyclic aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis: Comparison of HZSM-5, H β , HY. *Journal of Cleaner Production* 2022, 358, 0959–6526.
- [14] Adamou P., Harkou E., Bumajdad A., De Jong X., Van Haute M., Constantinou A., Al-Salem S.M. Effect of polyethylene pyrolysis oil hydrotreatment on the Pt/Al₂O₃ catalyst: Experimental characterization. *ACS Omega* 2024, 9, 19057–19062.
- [15] Khan M.Z.H., Sultana M., Al-Mamun M.R., Hasan M. R. Pyrolytic waste plastic oil and its diesel blend: Fuel characterization. *Journal of Environmental and Public Health* 2016, 8, 1–6.
- [16] Hussein Z.A., Shakor Z. M., Alzuhairi M., Al-Sheikh F. Thermal and catalytic cracking of plastic waste: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2023, 103(17), 5920–5937.
- [17] López A., Marco I., Caballero B.M., Laresgoiti M.F., Adrados A. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal* 2011, 173, 62–71.
- [18] Sviridenko N.N., Frolova U. A., Urazov K. K., Sergeyev N. S. Influence of thermal cracking conditions of plastic waste on the composition and yield of products. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya* 2025, 68(8), 112–118.
- [19] Frolova U.A., Urazov K. K., Sviridenko N. N., Kolobova E. N. Recycling of plastic waste: How the conditions of thermal cracking and the composition of plastic mixtures affect product yield. *Recycling* 2026, 11, 31.