

научный журнал

ВЕСТНИК

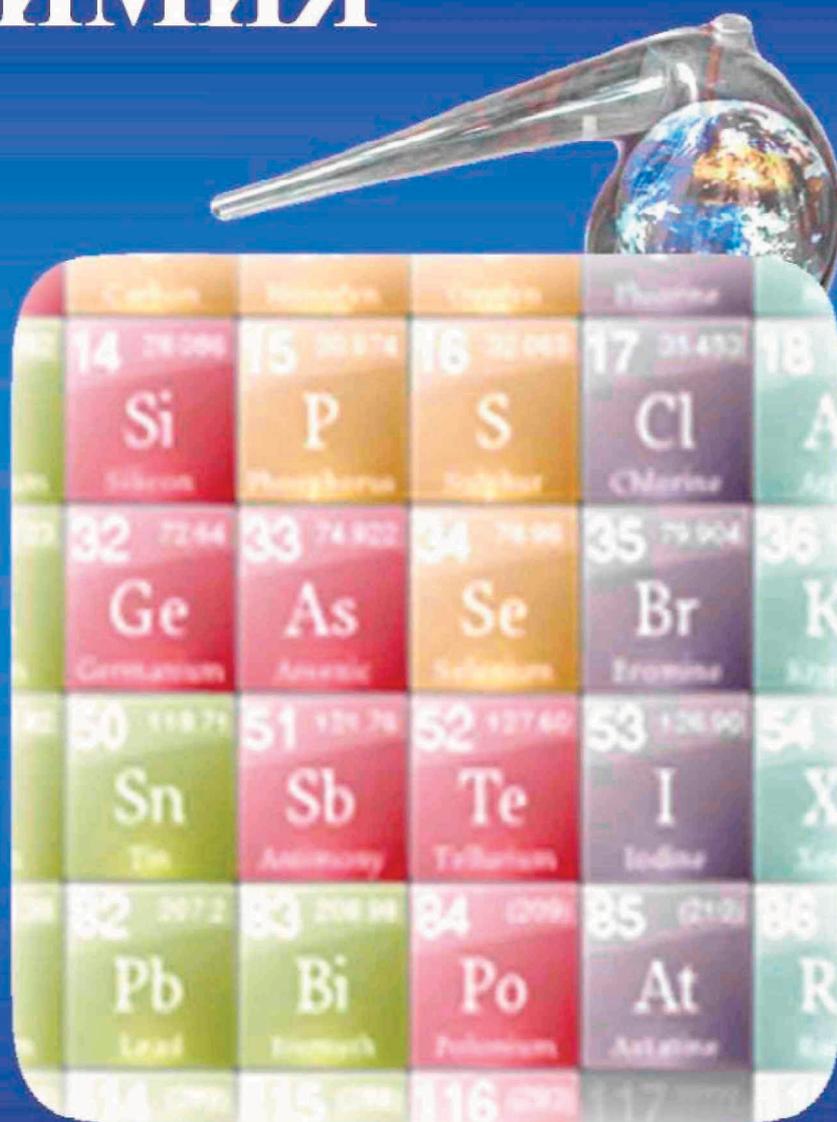
ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 2223-1838

2019

Том 9. Выпуск 3

ХИМИЯ



ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
PERM STATE UNIVERSITY

**Вестник Пермского
университета. Серия «Химия»**

Том 9 (2019)
Выпуск 3

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

В журнале публикуются теоретические статьи и статьи, содержащие результаты оригинальных исследований по неорганической, органической, аналитической, физической химии, электрохимии, коррозиологии, химии природных и биологически активных соединений, а также рецензии на публикации по теме издания.

**Vestnik Permskogo
universiteta. Seriya «Khimiya»**

Tom 9 (2019)
Vyпуск 3

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

Uchreditel': Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Permskiy gosudarstvennyy natsional'nyy issledovatel'ski universitet»

V zhurnale publikuyutsya teoreticheskie stat'i i stat'i, sodержashchie rezul'taty original'nykh issledovaniy po neorganicheskoy, organicheskoy, analiticheskoy, fizicheskoy khimii, elektrokhimii, korroziologii, khimii prirodnykh i biologicheskii aktivnykh soedineniy, a takzhe retsenzii na publikatsii po teme izdaniya.

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 9 (2019)
Issue 3

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

Founder: Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Perm State National Research University"

The journal publishes theoretical articles and articles containing the results of original research on inorganic, organic, analytical, physical chemistry, electrochemistry, korroziology, chemistry of natural and biologically active compounds, reviews of publications on the subject of publication.

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной безопасности

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2019

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор).

Свид. о регистрации ПИ № ФС77-66772 от 08 августа 2016 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ашихмина Тамара Яковлевна,

д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии
Вятского государственного гуманитарного университета,
зав. лабораторией биомониторинга Института биологии
Коми НЦ УрО РАН, г. Киров;

Балакирев Владимир Федорович,

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН,
глав. науч. сотр. лаборатории статики и кинетики
процессов института металлургии УрО РАН,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
Лауреат Государственной премии РФ,
г. Екатеринбург;

Бузулюков Виктор Иванович,

д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры
физической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Васин Виктор Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Мордовского государственного университета,
г. Саранск;

Введенский Александр Викторович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической
химии Воронежского государственного университета,
г. Воронеж;

Вигдорович Владимир Ильич,

д-р хим. наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
главный научный сотрудник лаборатории
организации хранения и защиты техники от коррозии
Всероссийского НИИ использования техники
и нефтепродуктов, г. Тамбов;

Данилов Вячеслав Петрович,

д-р хим. наук, профессор, главный научный сотрудник
лаборатории синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН,
г. Москва;

Долганов Александр Викторович,

канд. хим. наук, зав. кафедрой общей
и неорганической химии Мордовского государственного
университета, г. Саранск;

Ильин Константин Кузьмич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры общей
и неорганической химии Саратовского государственного
университета, г. Саратов;

Ким Дмитрий Гымнанович,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии
Южно-Уральского государственного
университета, г. Челябинск;

Майстренко Валерий Николаевич,

д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии
Башкирского государственного университета, г. Уфа;

Решетников Сергей Максимович,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
фундаментальной и прикладной химии Удмуртского
государственного университета, г. Ижевск;

Сайкова Светлана Васильевна,

д-р хим. наук, доцент, профессор кафедры физической
и неорганической химии Сибирского федерального
университета, г. Красноярск;

Стрельников Владимир Николаевич,

д-р техн. наук, профессор, директор института
технической химии УрО РАН, г. Пермь;

Улахович Николай Алексеевич,

д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры
неорганической химии Казанского (Приволжского)
федерального университета, г. Казань.

Сафармамадов Сафармамад Муборашоевич,

д-р хим. наук, профессор кафедры
неорганической химии Таджикского национального уни-
верситета, г. Душанбе, Таджикистан.

EDITORIAL BOARD

Ashikhmina Tamara Yakovlevna,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Head of Department of Chemistry, Vyatka State University of
Humanities, Head of the laboratory of biomonitoring
Institute of Biology of Komi Science Centre (Kirov, Russia);

Balakirev Vladimir Fedorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Corresponding Member of
the Russian Academy of Sciences, Adviser RAS
chief researcher, Laboratory of statics and kinetics of process, Insti-
tute of Metallurgy UB RAS, Honored Worker of Science and Tech-
nology of the Russian Federation, Laureate of the State Prize of the
Russian Federation, (Ekaterinburg, Russia);

Buzulukov Viktor Ivanovich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Physical
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vasin Viktor Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
Mordovia State University (Saransk, Russia);

Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry,
Voronezh State University (Voronezh, Russia);

Vigdorovich Vladimir Il'ich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, chief scientific officer
Laboratory storage organization and protect equipment from
corrosion, All-Russian Research Institute of technology and the
use of petroleum products (Tambov, Russia);

Danilov Vyacheslav Petrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Chief Researcher, Laboratory synthesis of functional
materials, and mineral processing IGIC RAS
(Moscow, Russia);

Dolganov Aleksandr Viktorovich,

Candidate of Chemical Sciences,
Head of the Department of General and Inorganic
Chemistry, Mordovia State University (Saransk, Russia);

Il'in Konstantin Kuz'mich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of General and Inorganic Chemistry,
Saratov State University (Saratov, Russia);

Kim Dmitriy Gymnanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Organic Chemistry,
South Ural State University (Chelyabinsk, Russia);

Maystrenko Valeriy Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, professor,
Head of the Department of Analytical Chemistry,
Bashkir State University (Ufa, Russia);

Reshetnikov Sergey Maksimovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Fundamental and Applied Chemistry,
Udmurt State University (Izhevsk, Russia);

Saykova Svetlana Vasil'evna,

Doctor of Chemical Sciences, Docent,
Department of Physical and Inorganic Chemistry,
Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia);

Strel'nikov Vladimir Nikolaevich,

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Director of the Institute of Technical Chemistry UB RAS (Perm,
Russia);

Ulakhovich Nikolay Alekseevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Kazan Federal University (Kazan, Russia);

Safarmamadov Safarmamad Muborashoevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Inorganic Chemistry,
Tajik National University (Dushanbe, Tajikistan);

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Зубарев Михаил Павлович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь – главный редактор;

Кетов Александр Анатольевич,

д-р. техн. наук, профессор, профессор кафедры охраны окружающей среды Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь;

Котегов Виктор Петрович,

д-р. мед. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Кудряшова Ольга Станиславовна,

д-р. хим. наук, профессор, вед. науч. сотр. лаборатории гетерогенных равновесий Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Мазунин Сергей Александрович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Масливец Андрей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Машевская Ирина Владимировна,

д-р. хим. наук, профессор, декан химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Некрасов Денис Денисович,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры природных и биологически активных соединений Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Рогожников Сергей Иванович,

канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шейн Анатолий Борисович,

д-р. хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Шкляев Юрий Владимирович,

д-р. хим. наук, профессор, лаборатория синтеза активных реагентов отдела органического синтеза УрО РАН, г. Пермь

Шуров Сергей Николаевич,

д-р. хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Zubarev Mikhail Pavlovich,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm – Editor-in-Chief;

Ketov Alexandr Anatol'evich,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University, Perm;

Kotegov Viktor Petrovich,

Doctor of Medical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

Doctor of Chemical Sciences, professor, Leading Researcher of laboratory of heterogeneous equilibria Natural Sciences Institute of Perm State University, Perm;

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Perm State University, Perm;

Maslivets Andrey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm;

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Perm State University, Perm;

Nekrasov Denis Denisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Natural and Bioactive Compounds, Perm State University, Perm;

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

Candidate of Chemical Sciences, associate professor, Department of Analytical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shein Anatoliy Borisovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, Perm State University, Perm;

Shklyayev Yuriy Vladimirovich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Laboratory synthesis of active reagents Department of Organic Synthesis, UB RAS (Perm, Russia);

Shurov Sergey Nikolaevich,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Perm State University, Perm.

СОДЕРЖАНИЕ

Н.С. Кистанова, П.Ю. Леонтьев, О.С. Кудряшова Влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида на осаждение сульфата кальция	203
В.С. Васильев, Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов, Л.Г. Чеканова Физико-химические свойства N (2,2 диметилпропаноил)-N'-п-толуолсульфонилгидразина	212
М.С. Салтыкова, Ю.Б. Ельчищева, Л.Г. Чеканова Комплексообразующие свойства диацетилгидразинов неопентановой кислоты	219
Л.Г. Чеканова, В.Н. Ваулина, А.В. Харитонов, А.В. Радусhev, Д.К. Трухинов Гидразиды кислот версатик 1519 – экстракционные реагенты цветных металлов из кислых и аммиачных сред	227
С.А. Денисова, А.Е. Леснов Влияние ПАВ различной природы на спектрофотометрические характеристики комплекса скандия с ксиленоловым оранжевым	240
И.С. Полковников, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин Анодное растворение и пассивация Mn_3Si_3 -электрода в кислых и щелочных средах	250
С.Г. Кострюков, Е.В. Крайнов, А.Ш. Козлов, О.Ю. Черняева Получение редокс-активного полимера на основе вердазильного бирадикала	266
А.Д. Антуфьева, В.Г. Гилев, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев Жидкокристаллические свойства 3-(4-гексадецилоксифенил)-1-ферроценилпропена	279
А.И. Кобелев, С.Ю. Баландина, А.Н. Масливец Термическая диссоциация и биологическая активность продуктов спиро-гетероциклизации пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензамида	289
С.А. Заболотных Расслаивающаяся система вода – алкилбензолсульфо кислота – 1,2,3-бензотриазол	302

CONTENTS

N.S. Kistanova, P.Yu. Leontyev, O.S. Kudryashova Investigation of calcium sulfate precipitation inhibition by sodium carboxymethylcellulose and polyacrylamide	203
V.S. Vasilyev, Y.B. Elchishcheva, P.T. Pavlov, L.G. Chekanova Physico-chemical properties of N (2,2 dimethylpropanoyl) N' p toluenesulfonylhydrazine	212
M.S. Saltykova, Y.B. Elchishcheva, L.G. Chekanova Complex-forming properties of diacylhydrazines of non-pentane acid	219
L.G. Chekanova, V.N. Vaulina, A.V. Kharitonova, A.V. Radushev, D.K. Trukhinov Hydrazides of versatic acids (fraction C ₁₅ –C ₁₉) are the extraction reagents of non-ferrous metals from acid and ammonia solutions	227
S.A. Denisova, A.E. Lesnov Effect of surfactant different nature on spectrophotometric characteristics of the scandium complex with xylenol orange	240
I.S. Polkovnikov, V.V. Panteleeva, A.B. Shein Anodic dissolution and passivation of Mn ₅ Si ₃ electrode in acidic and alkaline media	250
S.G. Kostyukov, E.V. Kraynov, A.Sh. Kozlov, O.Yu. Chernyaeva Synthesis of redox-active polymer based verdasil biradical	266
A.D. Antufieva, V.G. Gilev, E.V. Shklyueva, G.G. Abashev 3-(4-hexadecyloxyphenyl)-1-ferrocenylpropanone and its liquid-crystal properties	279
A.I. Kobelev, S.Yu. Balandina, A.N. Maslivets Thermal dissociation and biological activity of the products of spiro-heterocyclization of pyrrolobenzoxazinetriones under the action of thiobenzamide	289
S.A. Zabolotnykh Exfoliating system water – alkylbenzenesulfonic acid – 1,2,3-benzothiazole	302

УДК:544.421.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-203-211

Н.С. Кистанова¹, П.Ю. Леонтьев¹, О.С. Кудряшова²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия,

²Естественнонаучный институт ПГНИУ, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА НА ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Изучено влияние четырех водорастворимых полимеров на процесс осаждения сульфата кальция. Эффективность ингибирования в присутствии натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, со степенью полимеризации 600, 800, 1000, и полиакриламида, с молекулярной массой $14 \cdot 10^6$, определена по результатам комплексонометрического титрования кальция в процессе спонтанной кристаллизации из пересыщенных растворов. Обнаружено, что натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы со степенью полимеризации 1000 проявляет наибольшую эффективность, стабилизируя пересыщенные растворы сульфата кальция с концентрацией 0,5 г/л в течение 200 мин, с концентрацией 1,0 г/л – в течение 600 мин. Общее пересыщение составляет 17 г CaSO_4 /л, что позволяет получить 22 г гипса из одного литра раствора.

Ключевые слова: сульфат кальция; гипс; ингибиторы кристаллизация; натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы; полиакриламид

N.S. Kistanova¹, P.Yu. Leontyev¹, O.S. Kudryashova²

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Natural Science, Perm State University, Perm, Russia

INVESTIGATION OF CALCIUM SULFATE PRECIPITATION INHIBITION BY SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND POLYACRYLAMIDE

The influence of concentration inhibitors, calcium/sulfate ratios on the precipitation of calcium sulfate was studied. The efficiency of inhibition in the presence of carboxymethylcellulose and polyacrylamide was estimated from measurements of the calcium concentration in the supersaturated solutions during the precipitation process by the standard procedure of complexometric titration. Sodium carboxymethylcellulose with the degree of polymerization of 1000 units was found to be the most effective in preventing the crystallization gypsum. Polymer concentrations as low as 0,5 g/L increases induction time, preceding the formation of the gypsum to 200 min; 1,0 g/L increased to 600 min. Mixing of equal volumes of stock solutions of calcium chloride and sodium sulfate results in final concentration 24 g gypsum per litre solution.

Keywords: calcium sulfate; gypsum; inhibitors of crystallization; carboxymethylcellulose; polyacrylamide

Как известно при разработке месторождений полезных ископаемых геохимические барьеры позволяют снизить водопроницаемость породы в солевых, угольных, алмазных шахтах, карьерах, нефтяных скважинах [1–4]. Техногенные геохимические барьеры формируют путем закачивания промышленных стоков в водоносные горизонты, цементации грунтов составами на основе портландцемента, глин, синтетических смол, жидкого стекла, полимеров [5–9]. В основе новой технологии создания геохимических барьеров лежат процессы минералообразования, где в качестве тампонажных составов используют пересыщенные растворы сульфата кальция [10, 12]. Несмотря на высокую растворимость гипса, образованный им изолирующий слой стабилен длительное время. Направленная кристаллизация гипса происходит в момент протекания раствора через пласт породы, подлежащей уплотнению. Кинетика кристаллизации зависит как от природы вещества, так и от степени пересыщения в растворе. При достижении критической концентрации сульфата кальция в растворе происходит спонтанная кристаллизация. В присутствии ингибиторов осаждения образуются временно стабильные пересыщенные растворы. Растворимость дигидрата сульфата кальция в воде при 25°C составляет 2,5 г/л. При добавлении соответствующего ингибитора возможно образование пересыщенного раствора, с содержанием сульфата кальция до 68 г/л [12].

Ингибиторы осаждения сульфата кальция можно разделить на три группы: вещества с низкой молекулярной массой (борная, лимонная, винная кислоты), белки, длинноцепочечные молекулы полимеров с одной или не-

сколькими карбоксильными группами (альгиновая кислота, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота) [13–19]. Механизм ингибирования кристаллизации солей в растворах с высокой степенью пересыщения изучен недостаточно. Предполагают, что молекулы полимера ингибируют образование и (или) рост ядер кристаллизации путем адсорбции на зародышах кристаллизации за счет сил Ван-дер-Ваальса и электростатического взаимодействия. Длина полимерных цепочек и наличие полярных групп в структуре молекулы имеют первостепенное значение при выборе полимерных добавок для ингибирования кристаллизации сульфата кальция [19–25]. Обнаружено, что наличие карбоксильных групп в составе полимера увеличивает его эффективность в качестве ингибиторов осаждения сульфата кальция [19, 21].

Экспериментальная часть

В работе исследовано влияние водорастворимых полимеров, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы со степенью полимеризации 600 (КМЦ-600), 800 (КМЦ-800) и 1000 (КМЦ-1000) и полиакриламида (ПАА) с молекулярной массой $14 \cdot 10^6$, на осаждение сульфата кальция из пересыщенных растворов. Полиакриламид не содержит в своей структуре карбоксильных групп, в то же время его высоковязкие растворы могут способствовать ингибированию роста зародышей кристаллизации соли.

Исходные растворы хлорида кальция и сульфата натрия готовили из соответствующих кристаллических солей марки хч. Концентрацию хлорида кальция устанавливали комплексометрическим титрованием с ЭДТА в при-

сутствии индикатора эриохрома черного Т. Пересыщенные растворы готовили смешиванием равных объемов исходных растворов, в один из которых добавляли ингибитор. Исследование проводили при комнатной температуре 23–25°C.

Для оценки ингибирующей способности натриевой соли карбоксиметилцеллолозы концентрацию ингибитора варьировали в интервале от 0,1 до 2,0 г/л, а концентрация сульфата кальция в пересыщенном растворе составила 0,11; 0,14; 0,15 и 0,17 моль/л. В предварительных испытаниях в качестве ингибитора использовали обойный клей «КМЦ» (ТУ 2231-034-07507908-2001), содержащий карбоксиметилцеллолозу, а также сульфат натрия, хлорид

аммония и борную кислоту в качестве добавок. Клей «КМЦ» вводили в раствор сульфата натрия, к которому затем добавляли равный объем раствора хлорида кальция той же концентрации. Суммарный объем смеси составил 50 мл. Появление первого и последующих кристаллов с момента приготовления пересыщенного раствора фиксировали визуально каждые тридцать минут. При средних и высоких пересыщениях растворов момент появления первых кристаллов практически совпадает с началом массовой кристаллизацией, поэтому, в нашем случае, понятие индукционного периода и момент появления первого центра кристаллизации совпадают. Результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние добавки на устойчивость пересыщенных растворов сульфата кальция

$C(\text{Ca}^{2+}) = 0,11 \text{ М}$ $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,11 \text{ М}$	Концентрация клея «КМЦ» (г/л) Индукционный период (часы)	0,1 < 1	0,5 < 5	1,0 >12	– –	– –
$C(\text{Ca}^{2+}) = 0,14 \text{ М}$ $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,14 \text{ М}$	Концентрация клея «КМЦ» (г/л) Индукционный период (часы)	0,1 < 0,5	0,5 < 2	1,0 < 5	1,5 >7,5	– –
$C(\text{Ca}^{2+}) = 0,15 \text{ М}$ $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,15 \text{ М}$	Концентрация клея «КМЦ» (г/л) Индукционный период (часы)	– –	0,5 < 1	1,0 < 3,5	1,5 < 5,5	2,0 >7
$C(\text{Ca}^{2+}) = 0,17 \text{ М}$ $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,17 \text{ М}$	Концентрация клея «КМЦ» (г/л) Индукционный период (часы)	– –	0,5 < 0,5	1,0 < 1	1,5 < 1	2,0 < 2

С ростом концентрации ингибитора увеличивается продолжительность индукционного периода кристаллизации, но наблюдаемая зависимость не описывается простой математи-

ческой функцией. Учитывая, что концентрация веществ-ингибиторов, в большинстве случаев, не превышает 1 г/л, а время, необходимое для приготовления и закачивания тампонажного

раствора, составляет от 2 до 8 часов, дальнейшего исследования ингибирования кристаллизации сульфата кальция проводили из пересыщенных растворов с концентрацией 0,14 моль/л, содержащих 0,5 и 0,1 г/л водорастворимого полимера.

С целью установления влияния степени полимеризации КМЦ на продолжительность индукционного периода в качестве ингибитора кристаллизации использовали натриевую соль КМЦ со степенью полимеризации 600, 800 и 1000. Пересыщенные растворы сульфата кальция готовили смешиванием равных объемов растворов хлорида кальция и сульфата натрия в плоскодонных колбах объемом 250 мл. Ингибитор добавляли в раствор сульфата натрия. Индукционный период кристаллизации определяли по изменению концентрации ионов кальция в растворе с течением времени. В процессе осаждения из колбы отбирали аликвоты объемом 5 мл, предварительно отфильтрованные от кристаллов сульфата кальция, и определяли концентрацию ионов кальция. Влияние полимеров на спонтанную кристаллизацию сульфата кальция из пересыщенных растворов представлено на рис. 1–3 и в табл. 2.

Ингибирующая способность натриевой соли КМЦ увеличивается с ростом степени полимеризации полимера. Для растворов, содержащих 0,5 г/л КМЦ, индукционный период кристаллизации сульфата кальция с увеличением молекулярной массы полимера увеличивается в 2,5 раза – с 80 мин для КМЦ-600 до 200 мин для КМЦ-1000 (рис. 1). При концентрации 1,0 г/л КМЦ индукционный период возрастает с 120 мин для КМЦ-600 до 600 мин для КМЦ-1000 (рис. 2). Кривые спонтанной кристаллизации сульфата кальция из пересы-

щенных растворов с концентрацией 0,14 моль/л имеют монотонный характер. В первом приближении зависимость концентрации ионов кальция в растворе от времени осаждения в изученном временном интервале описывается линейным законом.

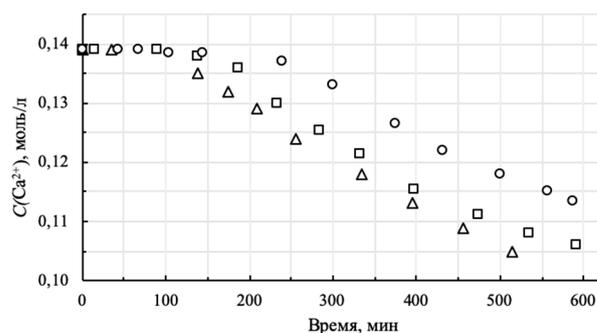


Рис. 1. Спонтанная кристаллизация сульфата кальция в присутствии 0,5 г/л натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы; (о) КМЦ-1000, (кв) КМЦ-800, (тре) КМЦ-600

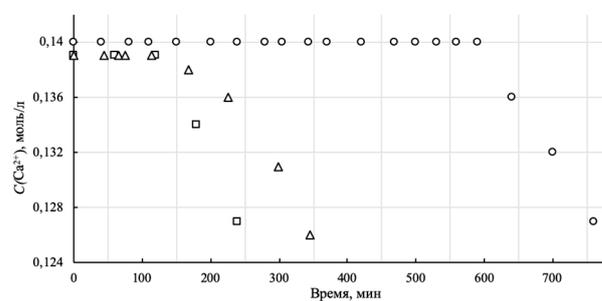


Рис. 2. Спонтанная кристаллизация сульфата кальция в присутствии 1,0 г/л натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы; (о) КМЦ-1000, (кв) КМЦ-800, (тре) КМЦ-600

Фазовый состав осадка, образующегося в процессе кристаллизации, исследован на дифрактометре D8 Advance ECO Bruker с кобальтовым анодом, дифрактограммы расшифрованы с помощью пакета программ DIFFRACplus EVA 12. Рентгенофазовым анализом установлено присутствие в осадке гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (93,0 % мас.) и бассанита

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (2,0 % мас.), кристаллизующихся в моноклинной сингонии, а также орторомбического ангидрита CaSO_4 (5,0 % мас.).

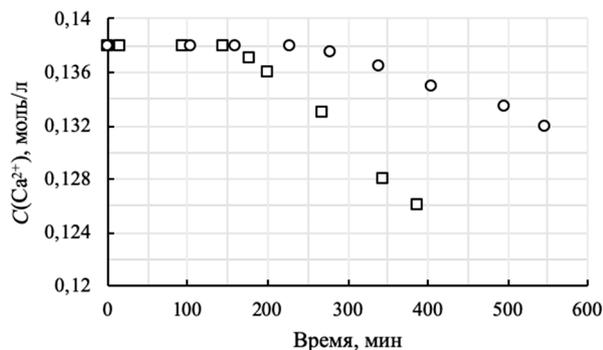


Рис. 3. Спонтанная кристаллизация сульфата кальция в присутствии полиакриламида;
(○) 1,0 г/л ПАА, (□) 0,5 г/л ПАА

Исследование ингибирования кристаллизации сульфата кальция в присутствии полиакриламида не выявило его эффективность как ингибитора, несмотря на большую молекулярную массу. Увеличение концентрации полимера в два раза привело к возрастанию индукционного периода кристаллизации в полтора раза (рис. 3), в то время как увеличение концентрации КМЦ-1000 в два раза привело к увеличению устойчивости пересыщенного раствора в три раза (табл. 2).

Таблица 2

Влияние полиакриламида и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы на устойчивость пересыщенных растворов сульфата кальция*

КМЦ-600	Концентрация (г/л)	0,5	1,0
	Индукционный период (мин)	80	120
КМЦ-800	Концентрация (г/л)	0,5	1,0
	Индукционный период (мин)	115	140
КМЦ-1000	Концентрация (г/л)	0,5	1,0

	Индукционный период (мин)	200	600
ПАА (M _r = 14·10 ⁶)	Концентрация (г/л)	0,5	1,0
	Индукционный период (мин)	163	245

* содержание сульфата кальция в пересыщенном растворе составляет 0,14 моль/л

Эффективность ингибитора КМЦ-1000 по сравнению с КМЦ-600 и КМЦ-800, можно объяснить присутствием в полимерной цепи большего числа карбоксильных групп, способных создавать многомерные каркасы на поверхности зародышей кристаллов, блокируя, таким образом, их рост. Значительное увеличение молекулярной массы полимера, как в случае с полиакриламидом, при тех же концентрациях не приводит к существенному росту эффективности ингибирования кристаллизации. Увеличение длины молекулы полимера в процессе адсорбции, вероятно, благоприятствует возникновению петель и цепочек на поверхности зародыша кристалла, что приводит к появлению большего количества разблокированных центров кристаллизации.

Выводы

Исследование влияния натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида на осаждение сульфата кальция выявило возможность использования полимеров для ингибирования кристаллизации сульфата кальция из пересыщенных растворов. Определение индукционного периода позволило количественно оценить эффективность исследованных ингибиторов. Установлено, что натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы со степенью полимеризации 1000 при концентрации 1,0 г/л об-

ладает наибольшей эффективностью, стабилизируя 0,14 М раствор сульфата кальция в течение 600 мин. В составе осадка, образующегося в процессе спонтанной кристаллизации, методом рентгенофазового анализа, определен дигидрат сульфата кальция (гипс), с примесями гемигидрата (бассанит) и безводного (ангидрит) сульфата кальция.

Библиографический список

1. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа, 1989. 582 с.
2. *Баюрова Ю.Л., Нестеров Д.П., Корнева Е.А., и др.* Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16, №3. С. 536–541.
3. *Максимович Н.Г.* Очистка сточных вод россыпных месторождений с помощью механических геохимических барьеров // Горный журнал. 2007. № 4. С. 77–78.
4. *Каймин Е.П., Захарова Е.В., Константинова Л.И., и др.* Использование кремниевой кислоты для создания противотрационной завесы в песчаном горизонте // Геология. 2007, № 2. С. 137–142.
5. *Fu H., Guan B., Jiang G., et al.* Effect of supersaturation on competitive nucleation of CaSO_4 phases in a concentrated CaCl_2 solution // *Crystal Growth & Design*. 2012. Vol. 12. P. 1388–1394.
6. *Ahmed S.B., Tlili M.M., Amami M., Amor M.B.* Gypsum Precipitation Kinetics and solubility in the $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. P. 9554–9560.
7. *Sheikholeslami R., Ong H.W.K.* Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M // *Desalination*. 2003. Vol. 157. P. 217–234.
8. *Hamdona S.K., Hadad O.A.* Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions // *Desalination*. 2008. Vol. 228. P. 277–286.
9. *Hamdona S.K., Nessim R.B., Hamza S.M.* Spontaneous precipitation of calcium sulphate dihydrate in the presence of some metal ions // *Desalination*. 1993. Vol. 94. P. 69–80.
10. *Ziegenbalg G.* Grouting with mineral-forming solutions – a new technique for sealing porous and fractured rock by directed crystallization processes // *Developments in Water Science. Underground Injection Science and Technology*. 2005. Vol. 52. P. 341–358.
11. *Chen T., Chen P., Montgomerie H., Hagen T.* New product development for oil field application // *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*. Amsterdam, 2015. P. 223–238.
12. *Ziegenbalg G.* Directed and controlled crystallisation of slightly soluble Minerals – a new technology to seal water inflows and to immobilize contaminants // 10th International Mine Water Association Congress. Karlsbad, Czech Republic. 2–5 June, 2008. Proceedings. P. 55–58.
13. *Zhao Y., Jia L., Liu K., et al.* Inhibition of calcium sulfate scale by poly (citric acid) // *Desalination*. 2016. Vol. 392. P. 1–7.
14. *Rabizadeh T., Peacock C.L., Benning L.G.* Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate precipitation? // *Mineralogical Magazine*. 2014. Vol. 78(6). P. 1465–1472.
15. *Akyol E., Öner M., Barouda E., Demadis K.D.* Systematic structural determinants of the effects of tetraphosphonates on gypsum crystallization // *Crystal Growth & Design*. 2009. Vol. 9. P. 5145–5154.
16. *Chauhan K., Kumar R., Kumar M., Sharma P., Chauhan G.S.* Modified pectin-based pol-

- ymers as green antiscalants for calcium inhibition // *Desalination*. 2012. Vol. 305. P. 31–37.
17. Hasson D., Shemer H., Sher A. State of the art of friendly «green» scale control inhibitors: a review article // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50. P. 7601–7607.
18. Amjad Z., Landgraf R.T., Pen J.L. Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2014. Vol. 3. P. 35–47.
19. McCartney E.R., Alexander A.E. The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate // *Journal of Colloid Science*. 1958. Vol. 13. P. 383–396.
20. Rolfe P.F. Polymers that inhibit the deposition of calcium sulphate: some interesting conductance observations // *Desalination*. 1966. Vol. 1. P. 359–366.
21. Lioliou M.G., Paraskeva C.A., Koutsoukos P.G., Payatakes A.C. Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 303. P. 164–170.
22. Freyer D., Voigt W. Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄ – based salts // *Monatshefte für Chemie*. 2003. Vol. 134. P. 693–719.
23. Driessche A.E.S., Kellermeier M., Benning L.G., Gebauer D. Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram. New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solution Precursors to Solid Materials. Springer. 2017. P. 227–256.
24. Solomon D.H., Rolfe P.F. Polymers that inhibit the deposition of calcium sulphate // *Desalination*. 1966. Vol. 1. P. 260–266.
25. Weijnen M.P.C., Rosmalen G.M. The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum // *Desalination*. 1985. Vol. 54. P. 239–261.

References

1. Perelman, A.I. (1989), *Geokhimiya* [Geochemistry], Vyshcha Shkola, Moscow, Russia.
2. Bayurova, Yu.L., Nesterov, D.P., Korneva, E.A., Svetlov, A.V., Makarov, D.V., Maslobojev, V.A. (2013), “Iskusstvennyye geokhimicheskiye baryery dlya resheniya ekologicheskikh i tekhnologicheskikh zadach”, *Vestnik MGTU*, vol. 16, no. 3, pp. 536-541.
3. Maksimovich, N.G. (2007), “Ochistka stochnykh vod rossypanykh mestorozhdeniy s pomoshchyu mekhanicheskikh geokhimicheskikh baryerov”, *Gornyy Zhurnal*, no. 4, pp. 77-78.
4. Kaymin, E.P., Zakharova, E.V., Konstantinova, L.I., Zubkov, A.A., Danilov, V.V. (2007), “Ispolzovaniye kremnevoy kisloty dlya sozdaniya protivofiltratsionnoy zavesy v peschanom gorizonte”, *Geologiya*, no. 2, pp. 137-142.
5. Fu, H., Guan, B., Jiang, G., Yates, M.Z., Wu, Z. (2012), “Effect of supersaturation on competitive nucleation of CaSO₄ phases in a concentrated CaCl₂ solution”, *Crystal Growth & Design*, vol. 12, pp. 1388-1394.
6. Ahmed, S.B., Tlili, M.M., Amami, M., Amor, M.B. (2014), “Gypsum Precipitation Kinetics and solubility in the NaCl-MgCl₂-CaSO₄-H₂O system”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 9554-9560.
7. Sheikholeslami, R., Ong, H.W.K. (2003), “Kinetics and thermodynamics of calcium car-

- bonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M", *Desalination*, vol. 157, pp. 217-234.
8. Hamdona, S.K., Hadad, O.A. (2008), "Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions", *Desalination*, vol. 228, pp. 277-286.
9. Hamdona, S.K., Nessim, R.B., Hamza, S.M. (1993), "Spontaneous precipitation of calcium sulphate dihydrate in the presence of some metal ions", *Desalination*, vol. 94, pp. 69-80.
10. Ziegenbalg, G. (2005), "Grouting with mineral-forming solutions – a new technique for sealing porous and fractured rock by directed crystallization processes", in Tsang, C. and Apps, J.A. (ed.), *Developments in Water Science. Underground Injection Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 341-358.
11. Chen, T., Chen, P., Montgomerie, H., Hagen, T. (2015), "New product development for oil field application", in Amjad, Z. and Demadis, K.D. (ed.), *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*, Amsterdam, Netherlands, pp. 223-238.
12. Ziegenbalg, G. (2008), "Directed and controlled crystallisation of slightly soluble Minerals – a new technology to seal water inflows and to immobilize contaminants", *Proceedings of the 10th International Mine Water Association Congress*, Karlsbad, Czech Republic, 2-5 June 2008. pp. 55-58.
13. Zhao, Y., Jia, L., Liu, K., Gao, P., Ge, H., Fu, L. (2016), "Inhibition of calcium sulfate scale by poly (citric acid)", *Desalination*, vol. 392, pp. 1-7.
14. Rabizadeh, T., Peacock, C.L., Benning, L.G. (2014), "Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate precipitation?", *Mineralogical Magazine*, vol. 78(6), pp. 1465-1472.
15. Akyol, E., Öner, M., Barouda, E., Demadis, K.D. (2009), "Systematic structural determinants of the effects of tetraphosphonates on gypsum crystallization", *Crystal Growth & Design*, vol. 9, pp. 5145-5154.
16. Chauhan, K., Kumar, R., Kumar, M., Sharma, P., Chauhan, G.S. (2012), "Modified pectin-based polymers as green antiscalants for calcium inhibition", *Desalination*, vol. 305, pp. 31-37.
17. Hasson, D., Shemer, H., Sher, A. (2011), "State of the art of friendly «green» scale control inhibitors: a review article", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 7601-7607.
18. Amjad, Z., Landgraf, R.T., Pen, J.L. (2014), "Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale inhibition by PAA, PAPEMP, and PAA/PAPEMP blend", *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 3, pp. 35-47.
19. McCartney, E.R., Alexander, A.E. (1958), "The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate", *Journal of Colloid Science*, vol. 13, pp. 383-396.
20. Rolfe, P.F. (1966), "Polymers that inhibit the deposition of calcium sulphate: some interesting conductance observations", *Desalination*, vol. 1, pp. 359-366.
21. Lioliou, M.G., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G., Payatakes, A.C. (2006), "Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 303, pp. 164-170.

22. Freyer, D., Voigt, W. (2003), "Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄ – based salts", *Monatshefte für Chemie*, vol. 134, pp. 693-719.
23. Driessche, A.E.S., Kellermeier, M., Benning, L.G., Gebauer, D. (2017), "Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram", in Driessche, A.E.S., Kellermeier, M., Benning, L.G., Gebauer, D. (ed.), *New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solution Precursors to Solid Materials*, Springer, Switzerland, pp. 227-256.
24. Solomon, D.H., Rolfe, P.F. (1966), "Polymers that inhibit the deposition of calcium sulphate", *Desalination*, vol. 1. pp. 260-266.
25. Weijnen, M.P.C., Rosmalen, G.M. (1985), "The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum", *Desalination*, vol. 54, pp. 239-261.

Об авторах

Кистанова Наталья Сергеевна,
кандидат химических наук, доцент,
кафедра неорганической химии, химической
технологии и техносферной безопасности,
Пермский государственный
национальный исследовательский
университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
natalya.kistanova@gmail.com

Леонтьев Павел Юрьевич,
бакалавр, кафедра неорганической химии,
химической технологии и техносферной
безопасности,
Пермский государственный
национальный исследовательский
университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Кудряшова Ольга Станиславовна,
доктор химических наук, профессор
Естественнонаучный институт
Пермского государственного
национального исследовательского
университета
614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4
oskudr@psu.ru

About the authors

Kistanova Natalya Sergeevna,
Candidate of Chemistry
Associate professor, Department of Inorganic
Chemistry, Chemical Technology and
Technosphere Safety
Perm State University
15, Bukirev St., Perm, Russia, 614990
natalya.kistanova@gmail.com

Leontyev Pavel Yurievich,
bachelor, Department of Inorganic Chemistry,
Chemical Technology and Technosphere
Safety
Perm State University
15, Bukirev St., Perm, Russia, 614990

Kudryashova Olga Stanislavovna,
Doctor of Chemistry, Professor
Natural Science Institute of Perm State
University
4, Genkelst., Perm, Russia, 614990
oskudr@psu.ru

Информация для цитирования

Кистанова Н.С., Леонтьев П.Ю., Кудряшова О.С. Влияние натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и полиакриламида на осаждение сульфата кальция // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 203–211. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-203-211.
Kistanova N.S., Leontev P.Yu., Kudriashova O.S. Vliianie natrievoy soli karboksime-tiltseiliulozy i poliakrilamida na osazhdenie sulfata kaltsiia [Investigation of calcium sulfate precipitation inhibition by sodium carboxymethylcellulose and polyacrylamide] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 203–211 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-203-211.

УДК 547.386

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-212-218

В.С. Васильев¹, Ю.Б. Ельчищева¹, П.Т. Павлов¹, Л.Г. Чеканова²¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Институт технической химии, Пермь, Россия

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

N-(2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНОИЛ)-N'-P-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНА

В статье представлены результаты исследования физико-химических свойств (растворимость, кислотно-основные свойства, константа кислотной диссоциации pK_a , поверхностно-активные свойства, способность к пенообразованию и устойчивость пен во времени) N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-p-толуолсульфонилгидразина. Найдены значения констант кислотной диссоциации спектрофотометрическим методом: $pK_{a1}=8,31\pm 0,05$ и $pK_{a2}=13,34\pm 0,10$. Показано, что реагент в щелочных средах не проявляет значительной поверхностной активности.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; физико-химические свойства; органические лиганды; растворимость

V.S. Vasilyev¹, Y.B. Elchishcheva¹, P.T. Pavlov¹, L.G. Chekanova²¹ Perm State University, Perm, Russia² Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF

N-(2,2-DIMETHYLPROPANOYL)-N'-P-TOLUENESULFONYLHYDRAZINE

The physico-chemical properties (solubility, propensity to foaming, surface activity, acid-base properties, acid dissociation constant pK_a) of N-(2,2-dimethylpropanoyl)-N'-p-toluenesulfonylhydrazine were studied. Acid dissociation constant values: $pK_{a1}=8,31\pm 0,05$ and $pK_{a2}=13,34\pm 0,10$. The reagent does not show surface activity in alkaline solutions.

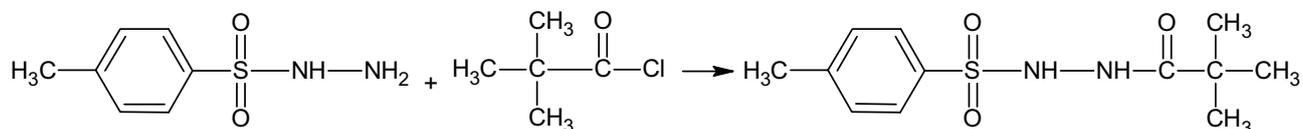
Keywords: acylsulfonylhydrazines; physico-chemical properties; organic ligands; solubility

Введение

Актуальным является изучение процессов концентрирования и разделения ионов металлов, причем интерес представляет не только работа с концентрированными растворами, но и с растворами, содержащими малые количества целевых компонентов. Одно из перспективных направлений исследований для разрешения данной проблемы представляет флотационное концентрирование.

Для эффективного применения ионной флотации для удаления металлов из рабочих растворов необходимо развитие соответствующей теории. Достижение высоких показателей извлечения наряду с достаточной интенсивностью и целесообразностью реализации флотоконцентрирования предполагает: подбор оптимальных условий проведения процесса, обеспечивающих максимальные значения удаления целевых компонентов; малый расход реагента, что связано как с экономической, так и с экологической стороной; поиск высокоэффективных реагентов-собираателей, позволяющих реализовывать как избирательное, так и групповое концентрирование в зависимости от поставленных задач.

Ранее авторами [1, 2] при изучении физико-химических и комплексообразующих свойств *N*-ацил-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразинов ($\text{RC(O)NHNHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, где $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, C_6H_{13} , $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) показана перспективность в изучении соединений

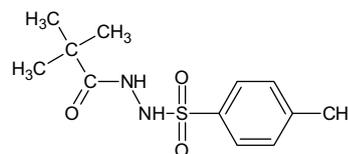


данного ряда с целью использования в качестве собирателей при доочистке сточных вод от исследованных ионов металлов ($\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$).

Авторы [3] изучили свойства *N*-ацилзамещенных ряда *N*-ацил-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразинов общей формулой $\text{RC(O)NHNHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, где $\text{R} = \text{H}$, C_2H_5 , C_3H_7 . В работе изучены физико-химические свойства реагентов, а также процессы комплексообразования с ионами $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ в аммиачных средах.

В рамках настоящей работы интерес представляет изучение представителя ряда *N*-ацил-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразинов с разветвленным небольшим алкильным радикалом, а именно *N*-(2,2-диметилпропаноил)-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразина. На первом этапе рассматриваются физико-химические свойства реагента, необходимые для оценки возможности применения в процессах разделения и концентрирования.

Исследуемый реагент можно представить формулой



Экспериментальная часть

1. Синтез реагента

N-(2,2-диметилпропаноил)-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразин получали взаимодействием тозилгидразина с пивалоилхлоридом в среде пиридина:

Индивидуальность и чистота реагента подтверждена данными ТСХ, ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии и элементным анализом.

2. Реактивы и приборы

В работе использовали этанольные растворы реагента с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; растворы гидроксида калия ($1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ и 1,0 моль/л); растворы хлороводородной кислоты ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); растворители – этиловый спирт, толуол, гексан.

Для получения УФ-спектров и нахождения оптической плотности применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения рН измеряли на рН-метре АНИОН 4100 (Инфраспак-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Показатель преломления определяли на рефрактометре RE40D (MettlerToledo, Япония).

3. Физико-химические свойства

Растворимость исследуемого реагента в этиловом спирте изучали рефрактометрическим методом. Для этого растворитель массой 0,5 г насыщали реагентом с возрастающей концентрацией. Полученные растворы термостатировали при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Затем определяли показатель преломления жидкой фазы, строили график зависимости «показатель преломления – концентрация раствора, % мас.» и по перегибу на кривой насыщения определяли растворимость в этиловом спирте. Полученные результаты представлены на рис. 1.

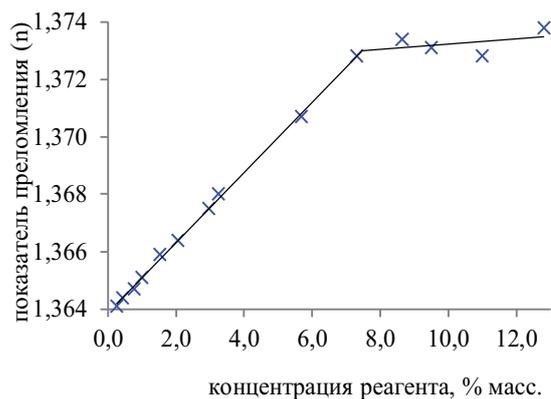


Рис. 1. Зависимость показателя преломления от концентрации реагента в этиловом спирте

Спектрофотометрическим методом определяли растворимость в 0,1 моль/л растворах КОН. Для этого были сняты спектры поглощения реагента в децимолярном растворе калиевой щелочи (рис. 2), после чего при оптимальной длине волны построен градуировочный график (рис. 3), при помощи которого в дальнейшем находили концентрацию реагента в 0,1 моль/л растворе КОН после насыщения.

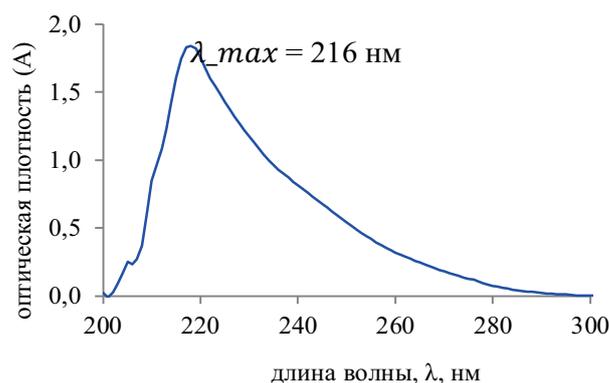


Рис. 2. Спектр поглощения реагента в 0,1 моль/л КОН; $C = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1,0$ см

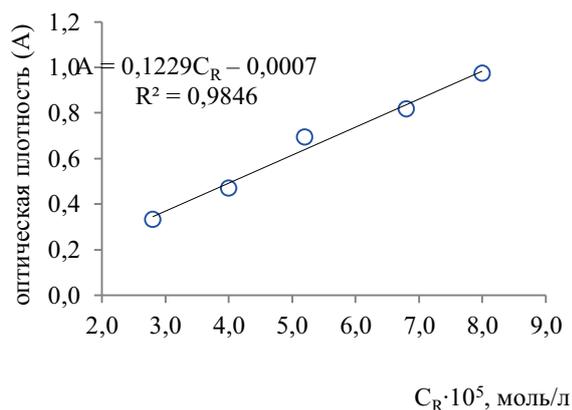


Рис. 3. Градуировочный график для определения растворимости реагента в 0,1 моль/л растворе КОН; $\lambda = 218$ нм, $l = 1,0$ см

Растворимость в воде, гексане и толуоле определяли гравиметрическим методом. Для этого растворитель (5,0 мл) насыщали

реагентом, термостатировали при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в течение суток. После фильтрования аликвоты (1,0 мл) раствора реагента упаривали в сушильном шкафу в стеклянных бюксах при температуре $(105-110)^\circ\text{C}$ и доводили до постоянного веса. Расчет растворимости S (г/л) проводили по формуле

$$S = (m_2 - m_1) \cdot 1000,$$

где m_1 – масса пустого бюкса, г;
 m_2 – масса бюкса с веществом, г.

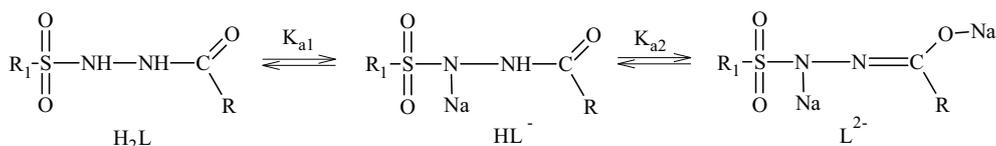
Результаты исследования растворимости реагента представлены в табл. 1. Видно, что реагент проявляет лучшую растворимость среди изученных растворителей в спирте (этанол) и в щелочных средах (0,1 моль/л растворы КОН).

Таблица 1

Растворимость N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-п-толуолсульфонилгидразина при 20 °С

Растворимость, моль/л (г/л)				
вода	этанол	0,1 моль/л КОН	толуол	гексан
$2,2 \cdot 10^{-3}$ (0,6)	$2,2 \cdot 10^{-1}$ (58,9)	$4,4 \cdot 10^{-2}$ (11,9)	$9,6 \cdot 10^{-3}$ (2,6)	$7,4 \cdot 10^{-4}$ (0,2)

N-ацил-N'-сульфонилгидразины проявляют себя как слабые двухосновные кислоты (H_2L), которые можно охарактеризовать соответствующими константами кислотной



Для определения констант ионизации исследуемого реагента по I и II ступеням использовали спектрофотометрический метод [5]. Были сняты и проанализированы спектры поглощения реагента в кислых, нейтральных и щелочных средах (рис. 4). Видно, что при изменении кислотности раствора спектры реагента достаточно отличаются, что также указывает на наличие кислотно-основных равновесий.

диссоциации K_{a1} и K_{a2} [4]. В растворе теоретически при изменении кислотности наблюдаются следующие равновесия:

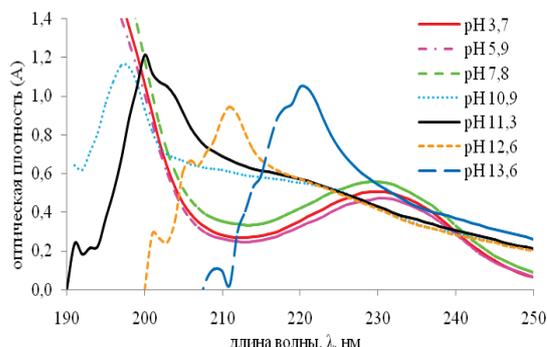


Рис. 4. Спектры поглощения растворов реагента в воде в зависимости от pH; $C = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; (для создания среды использовались растворы КОН и HCl)

Для растворов реагента на кривой $A \sim f(\text{pH})$ наблюдали 2 перегиба: первый – в области $\text{pH} = 7,5\text{--}8,5$, соответствующий диссоциации реагента по I ступени, а второй при $\text{pH} = 12,5\text{--}14,0$, соответствующий диссоциации по II ступени (рис. 5). Рассчитанные значения pK_{a1} и

pK_{a2} , соответственно, составили $8,31 \pm 0,05$ и $13,34 \pm 0,10$. Таким образом, можно предположить, что комплексообразование исследуемого реагента с ионами металлов должно происходить в щелочных средах.

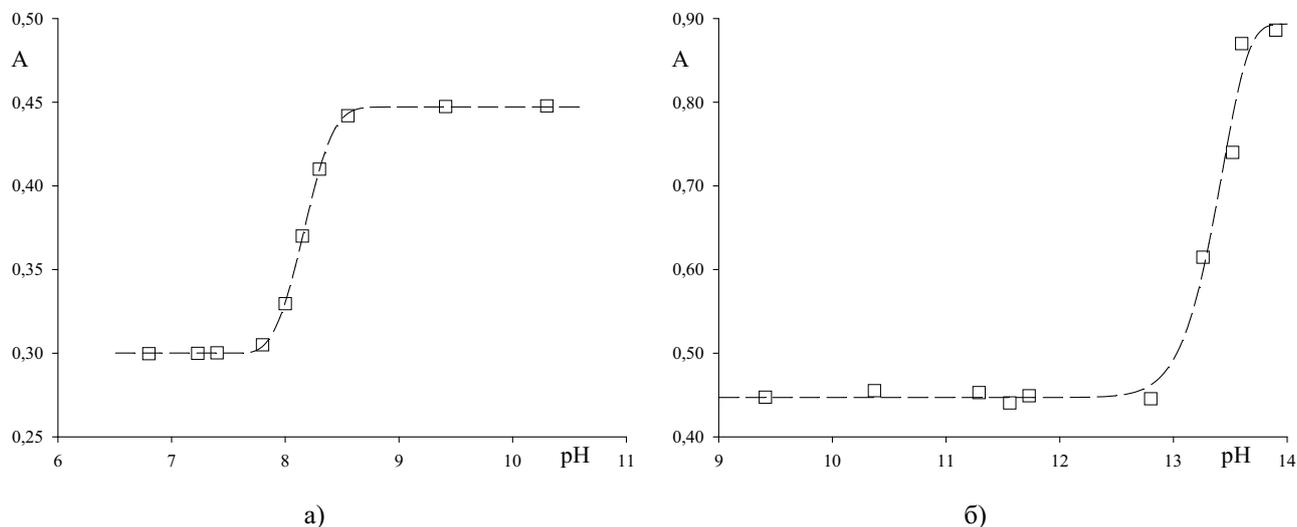


Рис. 5. Зависимость оптической плотности (A) раствора реагента в воде от $\text{pH}_{\text{равн}}$; $C = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см, $\lambda = 217$ нм: а) pK_{a1} ; б) pK_{a2}

Поскольку комплексообразование с ионами металлов предположительно более предпочтительно в щелочных средах, логичным представляется рассмотреть устойчивость исследуемого реагента в

щелочных растворах. Устойчивость реагента в щелочных растворах определяли спектрофотометрическим методом [6], см. табл. 2.

Таблица 2

Степень гидролиза (α , %) реагента в 0,1 моль/л КОН от времени термостатирования (τ , мин) растворов
($C = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 211$ нм; $t = 20 \pm 1$ °C)

τ , мин	0	10	30	60	90	120	150	180	210
α , %	0	4,0	18,3	23,5	26,0	27,3	27,7	28,2	31,2

Одной из характеристик, позволяющих установить возможность применения того или иного вещества в качестве флотореагента, является его способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость–газ. Адсорбцию реагента на границе раздела щелочной раствор реагента – воздух изучали сталагмометрическим методом [7]. Введение реагента в концентрациях от $7,8 \cdot 10^{-5}$ до $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (по 0,1 моль/л КОН) значительно не влияет на значения поверхностного натяжения в сравнении с фоновым раствором. Можно заключить, что исследуемый реагент не проявляет поверхностной активности.

В процессах флотационного концентрирования важную роль играет пенообразование, оно влияет на извлечение целевых компонентов из обрабатываемого раствора. Изучение пенообразующей способности и устойчивости образуемых реагентом пен во времени (при концентрациях от $1,6 \cdot 10^{-4}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в 0,1 М КОН) показывает, что реагент образует пену малого объема, быстро разрушающуюся со временем (табл. 3). Поэтому при проведении флотационного извлечения, возможно, потребуется использовать пенообразователь для создания достаточно устойчивой флотационной пены.

Таблица 3
Изменение объема пены растворов (V, мл)
реагента от концентрации во времени

С, моль/л	τ, с			
	0	5	10	15
$2,5 \cdot 10^{-3}$	17	5	3	2
$1,3 \cdot 10^{-3}$	15	2	1	0
$6,3 \cdot 10^{-4}$	13	2	1	0
$3,2 \cdot 10^{-4}$	10	2	1	0
$1,6 \cdot 10^{-4}$	8	2	1	0

Библиографический список

1. Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г., и др. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинами // Журнал прикл. химии. 2012. №12. С. 2005–2010.
2. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Воронкова О.А., и др. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. № 12. С. 754–759.
3. Кириевская В.О., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. / N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразины – реагенты для концентрирования ионов цветных металлов // Вестник Пермского университета. 2017. Т. 7, вып. 1. С. 58–71.
4. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства N-(2-этилгексаноил)-N'-сульфонилгидразинов // Журнал общей химии. 2015. Т.85, вып. 6. С. 923–928.
5. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
6. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.

7. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208 с.

References

1. Voronkova, O. A., Chekanova, L. G., Shcherban, M. G., Radushev, A. V., Pavlov, P. T., Chernova, G. V. *Kompleksoobrazovaniye i flotatsiyaionovsvetnykhmetallovizshchelochnykh rastvorov s N-atsil-N'-(p-toluolsul'fonil)gidrazinami* [Complexation and flotation of non-ferrous metal ions from alkaline solutions with N-acyl-N'-(p-toluensulfonyl)hydrazines] // Journal of Applied Chemistry – 2012. – №12. – pp. 2005–2010.(In Russ.)
2. Chekanova L.G., Radushev A.V., Voronkova O.A., Baygacheva E.V., Alekhina Yu.V. *Izvlecheniyeionovsvetnykhmetallovizammiachnykh rastvorov s N-atsil-N'-(p-toluolsul'fonil)gidrazinami* [Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions with N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazines] // Chemical Technology. – 2011. – № 12. – p. 754–759.(In Russ.)
3. Kirievskaya V.O., Elchishcheva Yu.B., Pavlov P.T., Chekanova L.G., Maksimov A.S. *N-atsil-N'-(p-toluolsul'fonil)gidraziny – reagenty dlya kontsentrirovaniya ionov svetnykh metallov* [N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazines – reagents for the concentration of non-ferrous metal ions] // Perm University Bulletin. 2017. V. 7. Vol. 1. P. 58–71.(In Russ.)
4. Chekanova, L. G., Elchischeva, Yu. B., Pavlov, P. T., Voronkova, O. A., Botalova, E. S., Mokrushin, I. G. *Physico-himicheskie i kompleksoobrazuyushiesvoystva N-(2-ethylhexanoyl)-N'-sul'fonilgidrazinov»* [Physico-chemical and complexing properties of N-(2-ethylhexanoyl)-N'-sulfonylhydrazines] // Journal of General Chemistry. 2015. T.85. Vol. 6. pp. 923–928. (In Russ.)
5. Bernshteyn, I.Ya. and Kaminskiy, Yu.L. (1986), *Spektrofotometricheskiiy analiz v organicheskoykhimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry], Khimiya, Leningrad, SU.(In Russ.)

6. Elchishcheva Yu.B. (2008), «Equilibrium by complexing of 1,2-diacyl hydrazines with ions of nonferrous metals», Candidate of chemistry dissertation, Analytical chemistry, Perm, Russia. (In Russ.)

Об авторах

Васильев Владимир Сергеевич,
магистрант кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный исследовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
vas_vova@list.ru.

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный исследовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
analitik1973@mail.ru

Павлов Петр Тимофеевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Чеканова Лариса Геннадьевна,
кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3, larchek.07@mail.ru

Информация для цитирования

Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства N (2,2 диметилпропаноил)-N'-п-толуолсульфонилгидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 212–218. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-212-218.

Vasilev V.S., Elchishcheva Y.B., Pavlov P.T., Chekanova L.G. Fiziko-khimicheskie svoistva N (2,2 dimetilpropanoil) N' p toluolsulfonilgidrazina [Physico-chemical properties of N (2,2 dimethylpropanoyl) N' p toluenesulfonylhydrazine] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 212–218 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-212-218.

7. Ayvazov B.V. *Praktikumpokhimiipover hnostnyhyavleniy i adsorbtsii* [Practical work on surface chemistry and adsorption]. –М.: Higher School, 1973. – 208 p. (In Russ.)

About the authors

Vasilyev Vladimir Sergeevich,
student of the Department of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
vas_vova@list.ru.

Elchishcheva Yuliya Borisovna,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Analytical Chemistry and Expertise,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
analitik1973@mail.ru

Pavlov Petr Timofeevich,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Chekanova Larisa Gennad'evna,
candidate of chemistry, Associate Professor, Head of the Laboratory of Organic Complexing Reagents
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Academic Korolev st., 3, Perm, Russia, 614013.

УДК 543.632.9

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-219-226

М.С. Салтыкова¹, Ю.Б. Ельчищева¹, Л.Г. Чеканова²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии, Пермь, Россия

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ДИАЦИЛГИДРАЗИНОВ НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Изучены процессы комплексообразования диацилгидразинов (ДАГ): динеопентаноилгидразина (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина (НБГ) с ионами Cu (II) в аммиачной среде. Методами насыщения, сдвига равновесий, пересечения кривых доказано, что в растворах данные реагенты с ионами Cu (II) образуют комплексные соединения с соотношениями 1:1 и 1:2. Результаты исследования подтверждены кондуктометрическим титрованием. Изучены условия флотационного извлечения ионов Cu (II) диацилгидразинами: pH растворов, время флотации, количество реагента. Доказана эффективность использования ДАГ в процессах концентрирования ионов Cu (II) ионной флотацией.

Ключевые слова: диацилгидразины; комплексообразование; ионная флотация; собиратель, цветные металлы

M.S. Saltykova¹, Y.B. Elchishcheva¹, L.G. Chekanova²

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

COMPLEX-FORMING PROPERTIES OF DIACYLHYDRAZINES OF NON-PENTANE ACID

The complexation processes of diacylhydrazines (DAH): dineopentanoylhydrazine (DNH) and 1-neopentanoyl-2-benzoylhydrazine (NBH) with Cu (II) ions in ammonia were studied. By saturation, shift of equilibria, intersection of curves, it was proved that in solutions these reagents with Cu (II) ions form complex compounds with ratios of 1: 1 and 1: 2. The results of the study were confirmed by conductometric titration. The conditions for the flotation extraction of Cu (II) ions by diacylhydrazines were studied: the pH of the solutions, the flotation time, the amount of reagent. The efficiency of the use of DAH in the processes of concentration and separation of Cu (II) ions by ion flotation has been proved.

Keywords: diacylhydrazines; complexation; ionic flotation; collector, non-ferrous metals

Введение

Диацилгидразины (ДАГ) являются полидентатными лигандами, образующими прочные внутрикомплексные соединения с ионами d-элементов. Реагенты оказались эффективными в процессах концентрирования и разделения ионов цветных металлов ионной флотацией [1, 2], осаждением [3], экстракцией [4] и как собиратели при флотации KCl из руд [5].

Показано, что многие из исследуемых органических реагентов (гидразиды, диацилгидразины, оксиэтиленгидразиды, диалкилгидразиды) обладают выраженными собирательными свойствами по отношению как к рудным, так и нерудным минералам, например, могут быть альтернативными собирателями сульфидов цветных металлов из труднообогатимых руд [6].

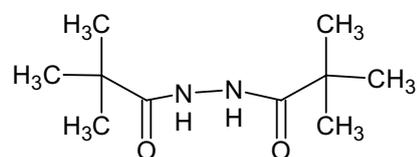
ДАГ эффективны при очистке сточных вод от ионов цветных металлов флотацией, особенно в щелочных средах, и представляют практический интерес при доочистке сточных вод от миллиграммовых количеств цветных металлов. Наиболее перспективными реагентами для процессов осаждения и флотации являются 1,2-добензоилгидразин и 1-бензоил-2-алканоилгидразины. Это можно объяснить наличием в молекуле ароматического радикала [7, 8].

Одним из вариантов улучшения свойств экстрагентов класса диацилгидразинов является использование для их синтеза трет-карбоновых кислот, имеющих разветвленный радикал в α -положении к функциональной группе. Разветвленные кислоты обладают ценными свойствами, поэтому можно ожидать,

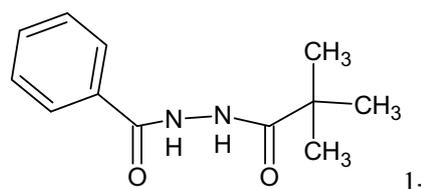
что этими же преимуществами будут обладать и производные трет-карбоновых кислот [9].

Целью данной работы являлось изучение равновесий комплексообразования в растворах динеопентаноилгидразина (ДНГ) и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина (НБГ) с ионами меди (II), а также возможностей практического использования данных соединений в качестве реагентов для осаждения и ионной флотации.

Изучаемые реагенты можно представить следующими формулами:



динеопентаноилгидразин (ДНГ)



1-неопентаноил-2-бензоилгидразин (НБГ)

Экспериментальная часть

1. Реагенты и приборы

В работе использовали водный раствор сульфата меди (II) ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л), концентрацию которого устанавливали комплексонометрическим титрованием [10]; $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольные растворы ДНГ и НБГ; растворы аммиака (моль/л: 2,0, 1,0, 0,1, 0,01); раствор гидроксида калия (0,1 моль/л), этиловый спирт.

Значения pH измеряли на pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре

SEVENMULTIS70-K (MettlerToledo, Швейцария). Остаточные концентрации ионов Cu (II) после осаждения определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ThermoICAP 6500 DUO, США).

2. Методика осаждения металлов из аммиачных сред

Для изучения зависимости степени осаждения ионов Cu (II) (S , %) от pH среды в мерную колбу объемом 25,0 мл вносили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II) для создания конечной концентрации раствора, равной $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Затем добавляли различные количества раствора аммиака с концентрациями 0,01, 0,1, 2,0 моль/л для создания заданного значения pH. Вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора реагента в этиловом спирте, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Выдерживали раствор 5 минут, затем фильтровали через бумажный фильтр с синей лентой. В фильтрате определяли $pH_{\text{равн}}$ и остаточное содержание ионов Cu (II) атомно-эмиссионным методом. Эффективность осаждения (S , %) рассчитывали по формуле (1):

$$S = \frac{C_0 - C_{\text{водн}}}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация металла в водной фазе, мг/л;

$C_{\text{водн}}$ – концентрация металла в водной фазе после осаждения, мг/л.

3. Комплексообразующие свойства реагентов

Комплексообразование реагентов с ионами Cu (II) изучали методом осаждения, так как образующиеся осадки не растворимы в воде и обычных растворителях. ДАГ осаждают ионы

Cu (II) в достаточно широком интервале pH 5,0 – 10,5. Максимальная степень осаждения составляет 99,99 % (рис. 1). Экспериментально установлено, что для созревания осадков комплексов достаточно 5 минут.

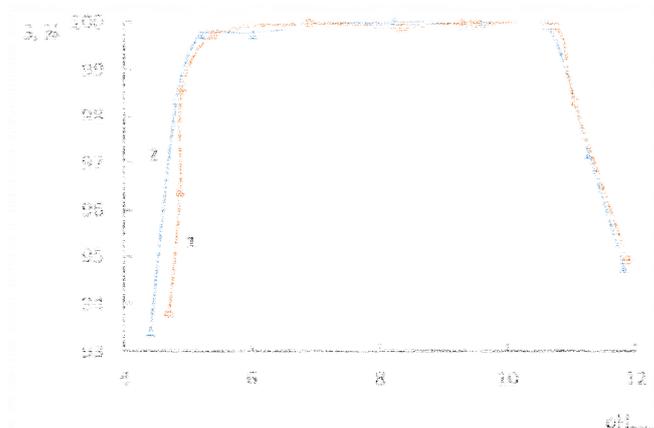


Рис. 1. Зависимость степени осаждения (S , %) ионов Cu (II) от $pH_{\text{равн}}$ раствора; 1 – ДНГ, 2 – НБГ; $C_{\text{Cu(II)}} = 71,4$ мг/л; $[Cu(II)]:[ДАГ] = 1:2$; аммиачная среда.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что в более щелочных средах ($pH > 10,5$) степень извлечения ионов Cu (II) ДАГ понижается вследствие конкурирующей реакции образования аммиачных комплексов Cu (II).

Изучение молярных соотношений $[Cu(II)]:[ДАГ]$ проводили методами насыщения (рис. 2), сдвига равновесия (рис. 3) и пересечения кривых (рис. 4) [11]. Также полученные результаты были подтверждены методом кондуктометрического титрования (рис. 5 и 6). Полученные результаты позволили установить соотношения $[Cu(II)]:[ДНГ] = 1:1$ и $1:2$ и $[Cu(II)]:[НБГ] = 1:1$ и $1:2$.

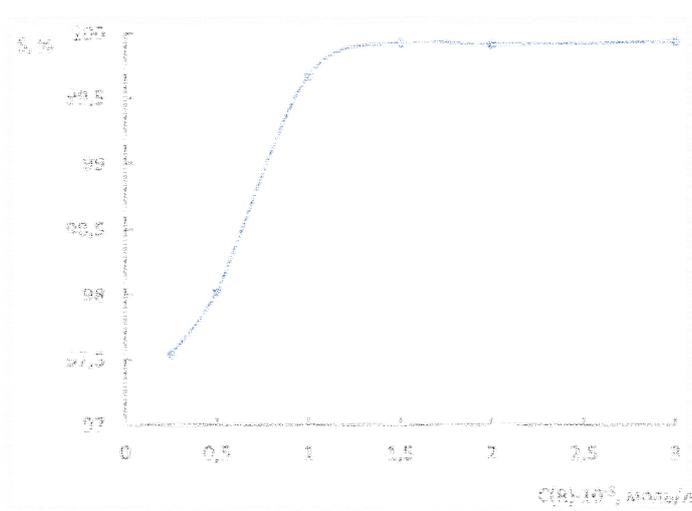


Рис. 2. Зависимость степени осаждения (S,%) ионов Cu (II) с НБГ от концентрации раствора;
 $C_{\text{исх}}(\text{НБГ}) = C_{\text{исх}}(\text{Cu (II)}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л

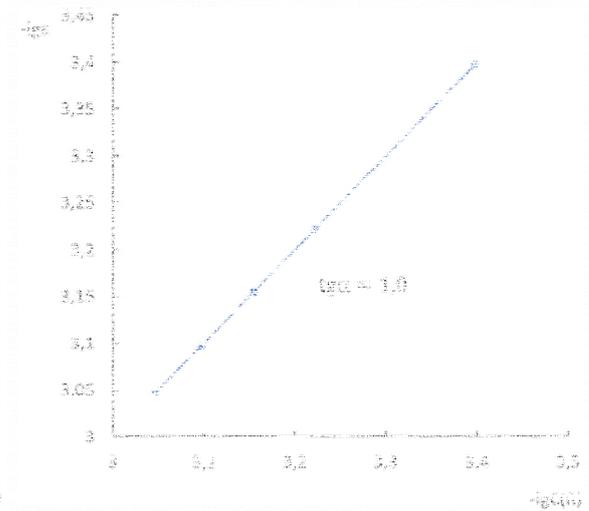


Рис. 3. Обработка кривой насыщения для НБГ методом сдвига равновесия;
 ε – сорбционное отношение

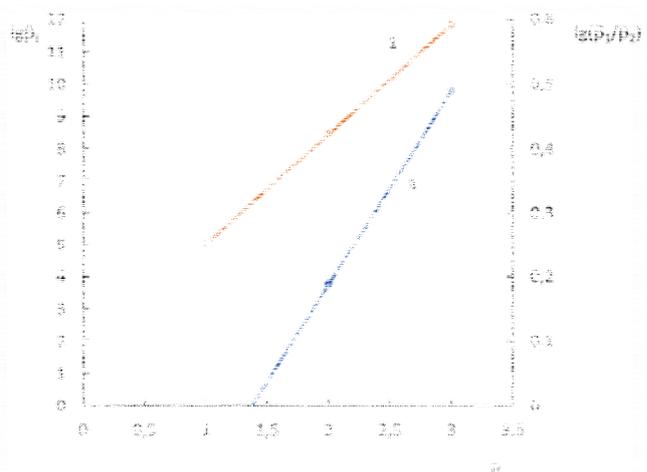
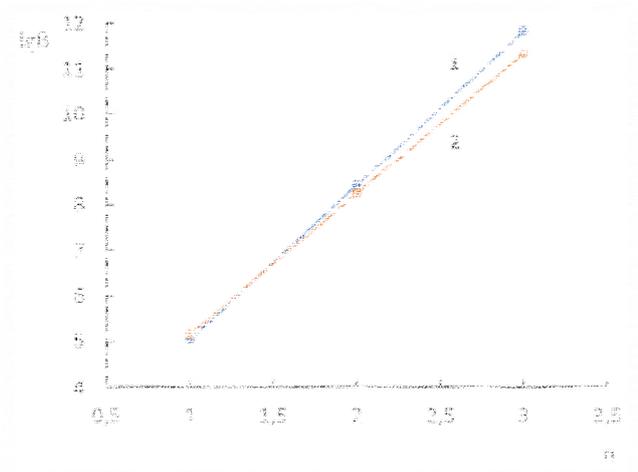


Рис. 4. Обработка кривой насыщения для НБГ методом пересечения кривых;
 1 – $C_{\text{НБГ}} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 2 – $C_{\text{НБГ}} = 8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 3 – обработка (2) в единицах $\lg(\beta_1/\beta_2)$

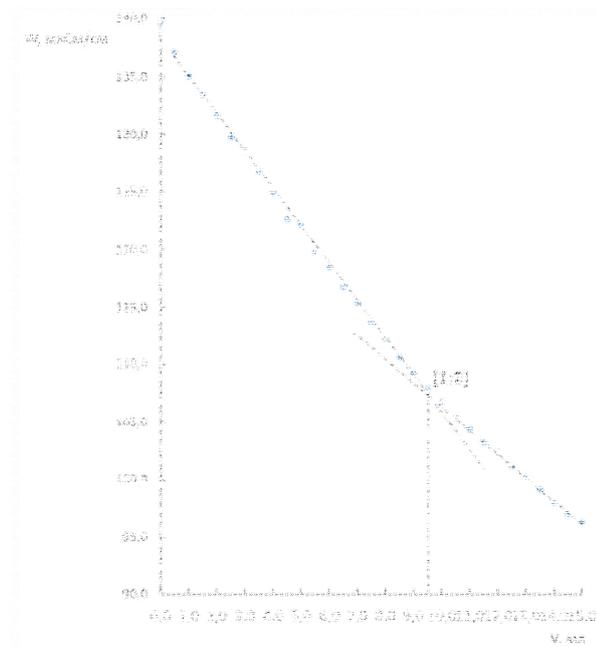


Рис. 5. Зависимость электропроводности раствора (W) CuSO_4 от количества ДНГ; $C_{\text{исх}}(\text{ДНГ}) = C_{\text{исх}}(\text{Cu (II)}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Cu(II)}} = 5,0$ мл; $V_{\text{общ}} = 72,0$ мл; аммиачная среда; $([\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}]) = 1:2$; pH = 8,98

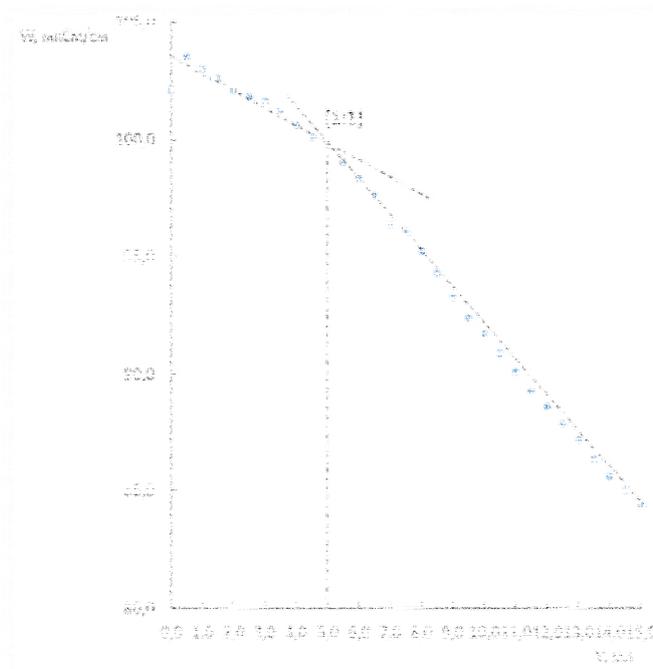


Рис. 6. Зависимость электропроводности раствора (W) CuSO_4 от количества НБГ; $C_{\text{исх}}(\text{НБГ}) = C_{\text{исх}}(\text{Cu (II)}) = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Cu(II)}} = 5,0$ мл; $V_{\text{общ}} = 72,0$ мл; аммиачная среда; $([\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}]) = 1:2$; pH = 9,52

4. Ионная флотация

Одним из перспективных методов извлечения и разделения веществ, присутствующих в растворах, является ионная флотация, которая нашла широкое применение в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [12].

Реагенты, применяемые при флотации, должны обеспечивать высокую избирательность и эффективность флотационного процесса [13]. Перспективны для ионной флотации хелатообразующие реагенты: образуя прочные ковалентные связи с ионами цветных металлов, они обеспечивают более глубокую очистку растворов, с большей скоростью. Диацилгидразины обладают всеми признаками, свойственными флотационным реагентам. Известно, что они являются

тетраденатными лигандами и образуют прочные флотоактивные комплексы с ионами Cu (II) и других цветных металлов в аммиачных или щелочных растворах [1, 14].

Для использования ДАГ в качестве флотореагентов определяли оптимальные условия – время флотации и pH раствора [15]. Взаимодействие ионов Cu (II) с ДНГ и НБГ протекало мгновенно и сопровождалось образованием флотоактивных осадков коричневого цвета. Установлено, что при соотношении $[\text{Cu (II)}]:[\text{ДАГ}] = 1:1$ оптимальное время флотации составляет 5 мин, pH $\sim 10,1 - 10,3$.

Влияние количества реагента на эффективность флотации ионов Cu (II) изучали методом насыщения. Максимальная степень флотации ионов Cu (II) из раствора,

содержащего 71,4 мг/л при pH~ 10,0 и при соотношении [Cu(II)]:[НБГ] = 1:2, составила 99,96 % (остаточная концентрация ионов Cu (II) – 0,03 мг/л).

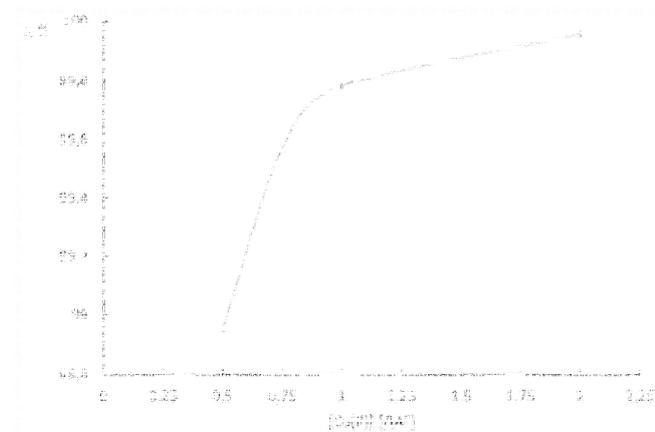


Рис.7. Зависимость степени извлечения (S, %) ионов меди с НБГ от количества реагента;

$$C_{\text{НБГ}} = C_{\text{Cu(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } V(\text{CuSO}_4) = 5,0 \text{ мл;}$$

$$V_{\text{общ}} = 100 \text{ мл; } t_{\text{флотации}} = 5 \text{ минут}$$

Библиографический список

1. Радусhev А.В., Зубарева Г.И., Чеканова Л.Г. 1,2-Диацилгидразины как собиратели для ионной флотации металлов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 1. С. 3–6.
2. Зубарева Г.И., Адеев С.М., Радусhev А.В., Гусев В.Ю. Очистка сточных вод от ионов металлов флотацией с применением гидразидов алифатических карбоновых кислот // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 1, вып. 2 С. 271–276.
3. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Радусhev А.В., Казакова Ю.В. 1,2-Дибензоилгидразин как реагент для осаждения ионов меди (II) из аммиачных растворов // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77, № 7. С. 1090–1093.
4. Радусhev А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С., Кичигин В.И. Экстракция меди из железосодержащих растворов с гидразидами нафтеновых кислот // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1999. № 6. С. 28–30.
5. Радусhev А.В., Тетерина Н.Н., Адеев С.М., Гусев В.Ю. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели хлорида калия из калийных руд // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, вып. 1. С. 3–8.
6. Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Батуева Т.Д., и др. Диалкилгидразиды, диацилгидразины и диметилалкилгидразиниевые соли. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 206 с.
7. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Щербань М.Г., и др. Несимметричные 1,2-диацилгидразины – реагенты для ионной флотации. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2010. № 1. С. 14–17.
8. Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., и др. 1,2-диацилгидразины – реагенты для извлечения ионов цветных металлов из аммиачных сред / Всероссийская конференция «Техническая химия. Достижения и перспективы»: сб. докладов Пермь, 2006. С. 295–298.
9. Катаев А.В. Физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых кислот VERSATIC: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2016. 141 с.
10. Греков А.П. Органическая химия гидразина. Киев: Техника, 1966. 236 с.
11. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 240–250.

12. Гольман А.И. Ионная флотация. М.: Недра, 1982. 144 с.
13. Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов (обзор) // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 34–41.
14. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Шабалина Л.С. Извлечение меди из аммиачных растворов осаждением с 1,2-диацилгидразинами: сб. науч. тр. Химия и технология экстракции. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. Т. 2. С. 111–115.
15. Когановский А. М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова Думка, 1977. 141 с.
5. Radushev A.V., Teterina N.N., Adeev S.M., Gusev V.Yu. Hydrazides of carboxylic acids as collectors of potassium chloride from potash ores // Journal of Applied Chemistry. 1995. Т. 68. Vol. 1. P. 3–8.
6. Radushev A.V., Chekanova L.G., Batueva T.D., Gusev V.Yu., Nasrtdinova T.Yu. Dialkylhydrazides, diacylhydrazines and dimethyl alkyl hydrazinium salts. Production, properties and application in the processes of concentration of metals. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2012. - 206 p.
7. Chekanova L.G., Elchishcheva Yu.B., Shcherban M.G., Radushev A.V., Baygacheva E.V. Asymmetric 1,2-diacylhydrazines - reagents for ion flotation. // News of universities. Non-ferrous metallurgy. 2010. No. 1. P. 14-17.
8. Elchishcheva Yu.B., Chekanova L.G., Radushev A.V., Bogomazova G.S., Shabalina L.S. 1,2 – diacylhydrazines - reagents for the extraction of non-ferrous metal ions from ammonia media / All-Russian Conference “Technical Chemistry. Achievements and prospects. Sat Reports Perm, 2006. P. 295-298.
9. Kataev A.V. Physico-chemical, extraction and complexing properties of functionalized tert-carboxylic acids VERSATIC: Diss. ... Cand. chemical sciences. Perm, 2016, 141 p.
10. Grekov A.P. Organic chemistry of hydrazine. -Kiev: Technique, 1966. 236 p.
11. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. - L.: Chemistry, 1986. -S. 240–250.
12. Golman A.I. Ion flotation. - M.: Nedra, 1982. 144 p.

References

1. Radushev A.V., Zubareva G.I., Chekanova L.G. 1,2-Diacylhydrazines as collectors for ionic flotation of metals // Izvestia. Universities. Non-ferrous metallurgy. -1999. № 1. S. 3-6.
2. Zubareva G.I., Adeev S.M., Radushev A.V., Gusev V.Yu. Wastewater treatment from metal ions by flotation using hydrazides of aliphatic carboxylic acids // Journal of Applied Chemistry. 1998. Т. 1. Vol. 2. pp. 271–276.
3. Chekanova L.G., Radushev A.V., Elchishcheva Yu.B., Kazakova Yu.V. 1,2-Dibenzoylhydrazine as a reagent for the deposition of copper (II) ions from ammonia solutions // Journal of Applied Chemistry. 2004. Т.77. № 7. P. 1090-1093.
4. Radushev A.V., Gusev V.Yu., Bogomazova G.S., Kichigin V.I. Extraction of copper from iron-containing solutions with hydrazides of naphthenic acids // Izvestiya VUZ. Non-ferrous metallurgy. 1999. № 6. P. 28-30.

13. Radushev A.V., Chekanova L.G., Chernova G.V. Reagents for ionic flotation of non-ferrous metals (review) // Non-ferrous metals. 2005. №7. Pp. 34-41.
14. Chekanova L.G., Radushev A.V., Shabalina L.S. Extraction of copper from ammonium solutions by precipitation with 1,2-diacylhydrazines. scientific works. Chemistry and extraction technology. T. 2. M.: RHTU them. DI. Mendeleev, 2001. pp. 111-115.
15. Koganovsky A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A. Adsorption of solutes. - Kiev: Naukova Dumka, 1977. 141 p.

Об авторах

Салтыкова Марина Сергеевна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
marinasaltykova97@icloud.com

Ельчищева Юлия Борисовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
analitik1973@mail.ru

Чеканова Лариса Геннадьевна,
кандидат химических наук, доцент, заведующий
лабораторией органических
комплексообразующих реагентов
Институт технической химии
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
larchek.07@mail.ru

About the authors

Saltykova Marina Sergeevna,
student
Perm State University
15, Bukirevast., Perm, Russia, 614990
marinasaltykova97@icloud.com

Elchischeva Yulia Borisovna,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
analitik1973@mail.ru.

Chekanova Larisa Gennad'evna,
candidate of chemistry, Associate Professor, Head of
the Laboratory of Organic Complexing Reagents
Institute of Technical Chemistry
3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013
larchek.07@mail.ru

Информация для цитирования

Салтыкова М.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г. Комплексообразующие свойства диацилгидразинов неопентановой кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 219–226. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-219-226.
Saltykova M.S., Elchishcheva Y.B., Chekanova L.G. Kompleksoobrazuiushchie svoistva diatsilgidrazinov neopentanovoi kisloty [Complex-forming properties of diacylhydrazines of non-pentane acid] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 219–226 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-219-226.

УДК 542.61

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-227-239

Л.Г. Чеканова, В.Н. Ваулина, А.В. Харитонов, А.В. Радусhev, Д.К. Трухинов

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

ГИДРАЗИДЫ КИСЛОТ ВЕРСАТИК 1519 – ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ И АММИАЧНЫХ СРЕД

Исследованы закономерности экстракционного извлечения меди (II) в присутствии сопутствующих металлов из сернокислых и аммиачных растворов с гидразидами α -разветвленных третичных карбоновых кислот Versatic C₁₅–C₁₉ (ГВИК 1519). Рассчитаны коэффициенты распределения и разделения пар элементов. Изучены условия реэкстракции меди (II).

Ключевые слова: экстракция; α -разветвленные третичные карбоновые кислоты; цветные металлы

L.G. Chekanova, V.N. Vaulina, A.V. Kharitonova, A.V. Radushev, D.K. Trukhinov

Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

HYDRAZIDES OF VERSATIC ACIDS (FRACTION C₁₅–C₁₉) ARE THE EXTRACTION REAGENTS OF NON-FERROUS METALS FROM ACID AND AMMONIA SOLUTIONS

The extraction of copper (II) and other non-ferrous metals from acid and ammonia solutions with hydrazides of Versatic acids (C₁₅–C₁₉ fraction) has been investigated. The coefficients of elements distribution and coefficients of element pairs separation have been calculated. The regularities of copper (II) re-extraction have been studied.

Keywords: extraction; hydrazides; α -branched tert-carboxylic acids; non-ferrous metals

Радиоэлектроника, приборостроение, строительство являются крупнейшими потребителями меди, объем производства, которой в последние 50 лет растет в среднем на 6 % в год [1]. Наиболее крупные месторождения медных руд сосредоточены на Урале, в Казахстане, Средней Азии и Африке. В последние десятилетия отмечается сокращение запасов легкообогатяемых сульфидных медных руд и вовлечение в переработку сложных окисленных и смешанных труднообогатимых руд, извлечение ценных компонентов из которых по традиционным технологиям не превышает 50 %. Для переработки таких объектов наиболее перспективными считаются гидрометаллургические методы как существенно более дешевые и экологически чистые [2].

В настоящее время основным промышленным методом получения меди из водных растворов является комбинация жидкостной экстракции и электролиза Solvent Extraction Electrowinning (SX-EW) [3]. Метод заключается в извлечении меди (II) из раствора выщелачивания с помощью селективного органического реагента (что позволяет отделить ее от примесей), последующей реэкстракции в водную фазу серной кислотой с получением чистого раствора сульфата меди и электроосаждения меди на катоде [3].

В технологии SX-EW в основном используются растворы сернокислотного и аммиачного выщелачивания. Помимо растворов выщелачивания источником получения меди может служить большое количество разнообразных технологических медьсодержащих растворов и сточных вод.

Известно, что в технологии «экстракция–электролиз» центральное место занимает экстрагент. В обзоре [4] подробно рассмотрены экстрагенты для меди из разных сред. Отмечается, что наиболее эффективными и промышленно используемыми являются хелатообразующие реагенты. К примеру, американской фирмой «Дженерал Миллз» предложен ряд реагентов класса оксиоксимов под общим коммерческим названием LIX [5]. Эти реагенты в наибольшей степени отвечают требованиям для извлечения меди из сернокислых растворов [6]. Реагенты подразделяются на две группы: кетоксимы и альдоксимы. Кетоксимы (LIX 64, LIX 84) имеют хорошие технологические свойства и очень эффективны при экстракции меди из растворов с $\text{pH} \sim 1,7-1,8$, но не подходят для растворов с низким содержанием меди или имеющих более низкое значение pH . Экстрагенты на основе альдоксимов (LIX 860, LIX 860N) не могут быть использованы в чистом виде. Они извлекают медь из более кислых растворов при ее меньшей концентрации, что связано с большой прочностью образующегося медного комплекса. Однако это качество реагента имеет свою обратную сторону – трудности при реэкстракции. Экстрагенты «второго поколения» для экстракции меди из сернокислых сред – смеси кетоксимов и альдоксимов (LIX 984N и LIX 973N) [7, 8] нивелируют указанные выше недостатки. Несмотря на то, что данные реагенты успешно используются в промышленных условиях, они также не лишены ряда недостатков: не решают проблемы извлечения сопутствующих цветных

металлов, склонны к гидролизу и окислению, токсичны [9].

Для экстракции меди (II) из аммиачных сред нашли применение два типа реагентов – кетоксимы и β -дикетоны [2]. Кетоксимы обладают невысокой емкостью органической фазы, переносят аммиак в раствор для электролиза, что вызывает накапливание в нем сульфата аммония и ухудшает показатели электролиза. Другие промышленные экстрагенты – β -дикетоны (наиболее широко применяется 1-фенил-1,3-декандион (LIX 54)), обладая высокой емкостью и незначительным переносом аммиака, из-за малой прочности комплекса с медью очень чувствительны к изменению pH и присутствию солей аммония [4, с. 24].

Для ионов меди (II) как комплексообразователя известно около 20 функционально-активных групп атомов, на основе которых синтезированы реагенты, по крайней мере 30 классов, предложенные для разных сред [4]. В Институте технической химии УрО РАН разработаны экстракционные реагенты для извлечения цветных металлов (ЦМ) – гидразиды – производные α -разветвленных карбоновых кислот (ГВИК), выпускаемых компанией HEXION Speciality Chemicals B.V. (Нидерланды) под торговой маркой «Versatic» [10]. Гидразидная группа является селективной по отношению к ионам цветных металлов; разветвленный радикал в α -положении к функциональной группе существенно улучшает технологические свойства (совместимость с углеводородными растворителями, химическая устойчивость) реагентов по сравнению с алифатическими и алициклическими аналогами [11];

установлено, что наиболее оптимальными экстракционными свойствами обладают гидразиды кислот фракции C₁₅–C₁₉ (ГВИК 1519).

ГВИК 1519 предложены в качестве экстракционных реагентов для выделения никеля из растворов выщелачивания окисленных никелевых руд прямой экстракцией в присутствии железа (III) и алюминия (III), а также отделения никеля (II) от кобальта (II) и апробированы на реальном растворе перколяционного сульфатного выщелачивания руды Серовского месторождения и модельном растворе подземного выщелачивания [12].

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей экстракции меди (II) из сульфатных и аммиачных растворов.

Экспериментальная часть

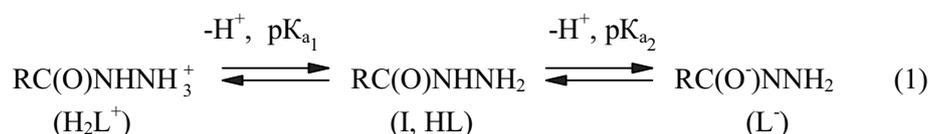
Гидразиды трет-карбоновых кислот Версатик (ГВИК 1519) общей формулы R₁R₂R₃CC(O)NHNH₂ получали при взаимодействии хлорангидридов кислот высших фракций, выделенных из Versatic 1019 (кубовый остаток производства неodeкановой кислоты (Versatic 10)) с избытком раствора гидразин-гидрата [13]. Средняя молекулярная масса гидразида в образце экстрагента составила ~ 290 а.е.м. Содержание исходных гидразидов (моль/л) определяли кондуктометрическим титрованием [14] навески ГВИК 1519 раствором HCl в среде i-PrOH на кондуктометре АНИОН 4100.

Использовали 0,2–0,6 моль/л растворы ГВИК 1519 в керосине (авиационный марки РТ без очистки), 2-этилгексанол (ГОСТ 26624-85, изм.1), алкилфенол (п-нонилфенол) (ТУ

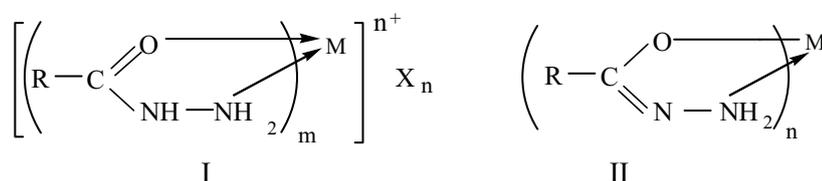
38.602-09-20-91 с ПИ 1,2), сульфаты меди (II), кобальта (II), никеля (II) и железа (III) марок «ч.д.а.» или «х.ч.».

Содержание металлов в водной фазе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific, USA), $pH_{равн.}$ измеряли на ионометре И-160М.

Опыты по экстракции проводили при комнатной температуре (23–25°C) по описанной ранее методике [15]. Реэкстракцию меди (II) изучали, используя экстракт ГВИК 1519, полученный в оптимальных условиях. Аликвоту органической фазы встряхивали с



В зависимости от значения pH среды реагенты образуют комплексы либо в амидной (тип I), либо в имидной (тип II) формах [16].



Экстракция меди (II) и сопутствующих металлов из сернокислых сред

При $pH \leq 2-2,5$ гидразиды карбоновых кислот образуют прочные катионные комплексы типа I $[\text{Cu}(\text{HL})_n]\text{SO}_4$ (где n обычно равно 3, а HL – нейтральная форма реагента) [17], в составе которых ионы меди (II) при экстракции переходят в органическую фазу. Аналогичные комплексы, отличающиеся прочностью и растворимостью, в интервале кислотности среды от pH 1 до 4 моль/л серной кислоты образуют ионы никеля (II), кобальта (II), цинка (II) и железа (III), в

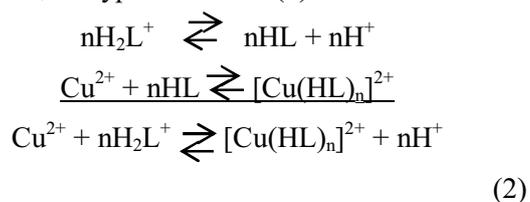
водным раствором, содержащим переменную концентрацию H_2SO_4 , затем определяли содержание меди в водной фазе в каждой из последовательных промывок.

Результаты и обсуждение

Известно, что гидразиды – амфотерные бидентатные хелатообразующие соединения. (HL) (1). Основность гидразидов характеризуется значениями констант диссоциации (K_{a_1}) сопряженных кислот (H_2L^+), а кислотность – константами диссоциации (K_{a_2}) нейтральных молекул (HL) с образованием анионов (L) [16].

результате чего в различной степени извлекаются в органическую фазу – на этом основано их разделение.

Процесс экстракции Cu (II) с ГВИК в сернокислой среде при $pH \leq 2$ можно описать следующими уравнениями (2):



В работе [15] установлено, что в сернокислых средах с использованием раствора ГВИК 1519 в керосине возможно

отделение меди от никеля ($\text{pH } 0,1\text{--}0,9$, $\beta_{\text{Cu/Ni}}$ 36–60), кобальта(II) ($\text{pH } 0,1\text{--}0,9$, $\beta_{\text{Cu/Co}}$ до 249) и цинка ($\text{pH } 0,1\text{--}0,8$, $\beta_{\text{Cu/Zn}}$ 31–156). Основным нежелательным компонентом для электроэкстракции меди является железо (II, III). По данным [3] каждый г/л железа в электролите, идущем на электролиз, снижает выход по току на 2,5–3 % и накапливается в электролите. ГВИК 1519 извлекает ионы Fe (II) только в слабокислой области ($\text{pH} \geq 4$) [18] (в отличие, например, от LIX984N), поэтому необходимость его удаления перед экстракцией отпадает. Актуальным являлось

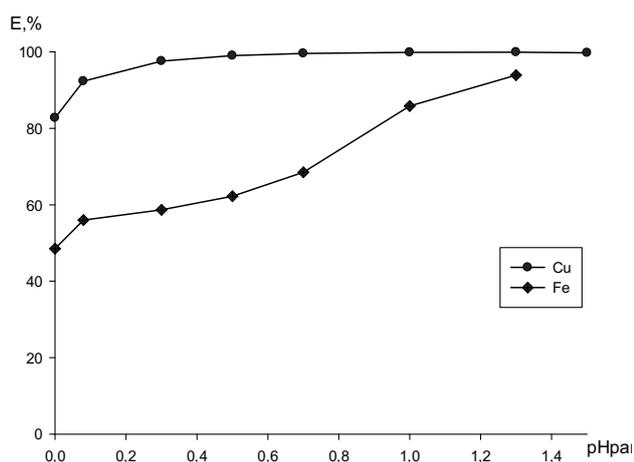


Рис. 1. Зависимость степени экстракционного извлечения (E, %) ионов Cu (II) и Fe (III) с ГВИК 1519 от $\text{pH}_{\text{равн.}}$ раствора.

$C_{\text{ГВИК}} = 0,2$ моль/л; C_{M} мг/л: Cu (II) – 523; Fe (III) – 502; $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:1$; $\tau_{\text{э}} = 2$ мин; переменное содержание H_2SO_4 .

Для повышения экстракционных свойств реагента в органическую фазу добавляют специальные вещества – модификаторы. Модификаторы создают оптимальные условия для улучшения экстракционного и реэкстракционного процессов. В качестве модификаторов в данной работе исследовали 2-этилгексанол (2-ЭГ) и алкилфенол (АФ).

исследование поведения ионов Fe (III) при экстракции и реэкстракции меди (II).

На рис. 1 представлена зависимость степени извлечения Cu (II) и Fe (III) от $\text{pH}_{\text{равн.}}$ среды с ГВИК 1519 в керосине. Железо (III) частично соизвлекается во всем представленном диапазоне pH, причем при $\text{pH} > 0,6$ степень его извлечения значительно повышается. При увеличении соотношения фаз $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:5$ степень извлечения Cu (II) снижается в области $\text{pH } 0,1\text{--}0,4$, и остается на уровне 94,0–98 % при $\text{pH } 0,6\text{--}1,3$ (рис. 2) тогда как степень извлечения Fe(III) снижается в среднем на 20 %.

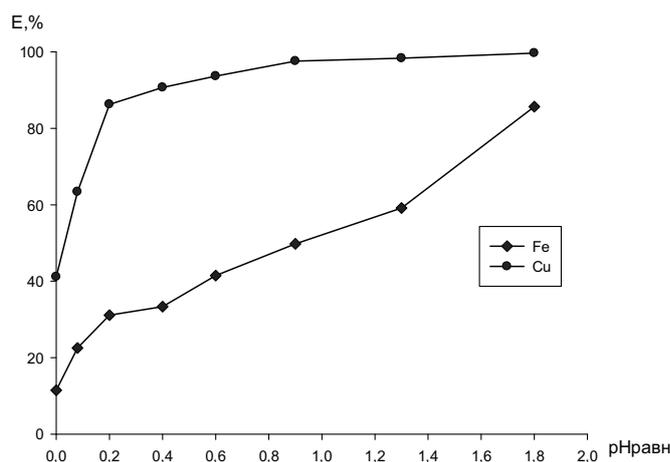


Рис. 2. Зависимость степени экстракционного извлечения (E, %) ионов Cu (II) и Fe (III) с ГВИК 1519 от $\text{pH}_{\text{равн.}}$ раствора.

$C_{\text{ГВИК}} = 0,4$ моль/л; C_{M} мг/л: Cu (II) – 208; Fe (III) – 180; $V_{\text{O}}:V_{\text{B}} = 1:5$; $\tau_{\text{э}} = 2$ мин; переменное содержание H_2SO_4 .

Установлено, что добавки модификаторов изменяют закономерности экстракции. При совместной экстракции Cu (II) и Fe (III) 0,2 моль/л раствором ГВИК 1519 в керосине с добавкой 30 % об. 2-ЭГ (рис. 3) в интервале $\text{pH } 0,2\text{--}0,5$ железо (III) соэкстрагируется на 30–46 %, в то время как степень извлечения меди составляет 93–98 %. Удалить из органической

фазы соэкстрагированные ионы Fe (III), как будет показано ниже, удается на стадии реэкстракции.

Определено, что при использовании 2-ЭГ с концентрацией менее 30 об. % ухудшается селективность экстракции меди (II); содержание более 30 об. % нецелесообразно из-за увеличения его расхода без дополнительного эффекта по селективности.

Присутствие АФ в диапазоне кислотности 0,5 моль/л H₂SO₄ – pH 0,5 (рис. 4 (а, б)) не влияет на количественную экстракцию Cu (II), но снижает экстракцию Fe (III). При содержании АФ менее 30 об. % снижается селективность извлечения меди (II) по отношению к железу (III); более высокая концентрация АФ чрезмерно повышает вязкость органической фазы.

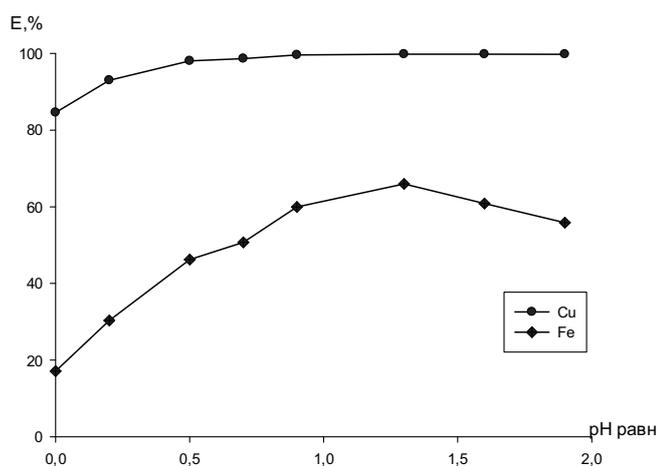


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов Cu (II) и Fe (III) раствором ГВИК 1519 в смеси 70 об. % керосина и 30 % об. 2-ЭГ от pH_{равн.} раствора.

V_о : V_в = 1 : 1, τ_в = 2 мин, C_{ГВИК} = 0,2 моль/л; C_М, мг/л: Cu (II) - 368; Fe (III) – 179.

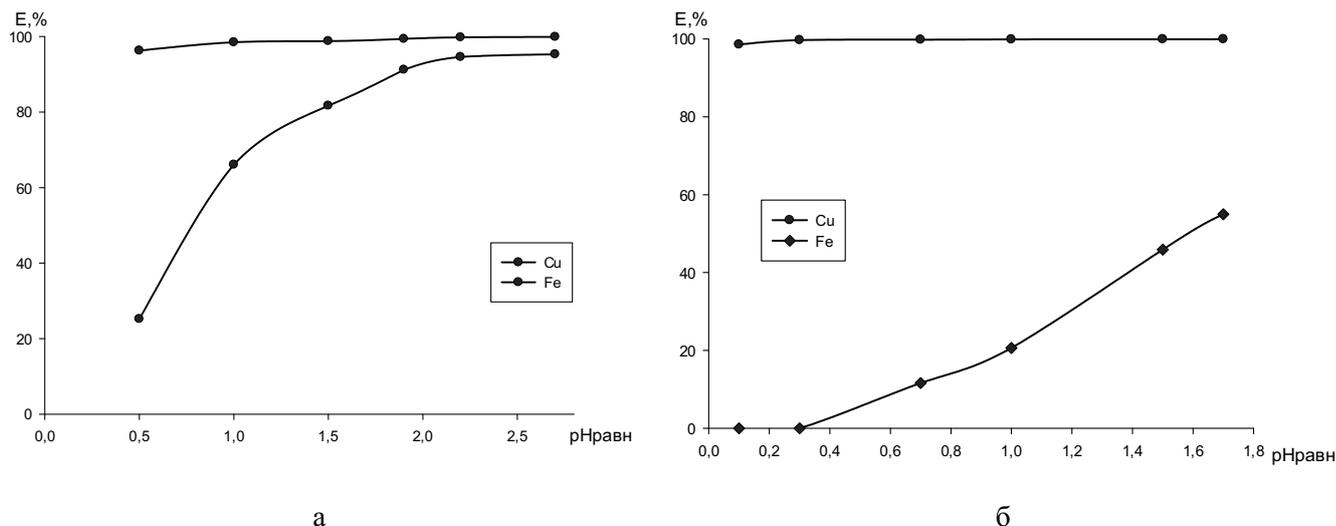


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов Cu (II) и Fe (III) раствором ГВИК 1519 в смеси керосина и АФ от pH_{равн.} раствора. Керосин: АФ, (% об.): а–90 : 10; б – 70 : 30. V_о : V_в = 1:1, τ_в=2 мин, C_М, мг/л: Cu (II)–1225; Fe (III)–1006.

Изменение закономерностей экстракции с модификатором связано с его способностью изменять физико-химические свойства как самого экстрагента, так и экстрагируемого комплекса [18]. Заранее предсказать конечный результат при введении модификатора (ухудшение или улучшение экстракции) затруднительно.

Методом электронной спектроскопии исследовано взаимодействие насыщенных медью (II) и железом (III) экстрактов с 30 %-ными добавками исследуемых модификаторов (Mod). Поскольку ГВИК 1519 в керосине не является индивидуальным веществом, в качестве его модели использовали ГВИК 10 (гидразид неодакановой кислоты), в качестве разбавителя – октан. Рассматривалась только область d-d переходов при 400–800 нм, как наиболее информативная при изменении спектров в случае взаимодействия экстрагируемых соединений металлов с Mod.

Установлено, что введение 2-ЭГ и АФ в органическую фазу, содержащую синезеленый комплекс меди, никак не сказывается на характере спектров – во всех случаях отмечается совпадение максимума светопоглощения ($\lambda_{\max} = 660$ нм). Этот факт свидетельствует об отсутствии взаимодействия комплекса меди (II) с Mod.

Введение же АФ в экстракт железа (III), приводит к заметному изменению в спектрах: появлению новой полосы с $\lambda_{\max} = 590$ нм и уменьшению интенсивности исходной полосы при 430 нм. Изменения просматриваются и визуально: так, цвет от бледно-желтого (цвет индивидуального экстракта железа) меняется на интенсивно синий в смеси. Очевидно, что в

этой системе имеет место взаимодействие между комплексом железа и АФ с образованием в органической фазе экстрагируемых соединений смешанного состава Fe (III)–ГВИК 10–АФ, и, как следствие, приводит к значительному снижению степени извлечения железа (III) (рис. 4, б). При введении 2-ЭГ в экстракт железа подобных изменений не происходит – спектры индивидуального экстракта и смеси совпадают.

Ухудшение извлечения железа с добавкой 2-ЭГ, по-видимому, объясняется взаимодействием Mod с экстрагентом, которое может произойти из-за образования водородных связей между ОН-группой 2-ЭГ и гидразидной группой ГВИК 1519, тем самым уменьшив коэффициенты активности экстрагента. Для подтверждения наличия водородных связей применяли метод ИК-спектроскопии. Для ГВИК 10 в октане наблюдаются следующие основные полосы поглощения, см^{-1} : 3197, 3313, 3480, соответствующие валентным колебаниям NH связей и 1634 – C=O-связи. В спектрах 2-ЭГ в октане имеются 2 полосы валентных колебаний ОН связей 3340 (интенсивная) и 3643 (слабая). Введение 2-этилгексанола в раствор, содержащий ГВИК 10 в соотношении 1:1, приводит к смещению полосы 2-ЭГ на 20 см^{-1} в низкочастотную область, что указывает на образование водородной связи ОН...N между атомом азота ГВИК и водородом спирта.

Реэкстракцию металлов из полученных органических экстрактов растворами H_2SO_4 или HCl проводили в несколько ступеней

(промывок) при различных соотношениях $V_o:V_v$ и определенного для каждого опыта времени установления равновесия. Заметим, что удалить из органической фазы соэкстрагированные ионы Fe (III) удается промывкой экстракта 0,2 моль/л раствором HCl за три ступени (табл.1).

Для реэкстракции меди (II) исследованы растворы серной кислоты различной концентрации. Установлено, что степень реэкстракции Cu (II) (94–95 %) достигается за 5 ступеней при соотношении фаз $V_o : V_v = 1:1$ растворами H_2SO_4 2 моль/л и выше. При соотношениях $V_o : V_v = 2:1$ степень реэкстракции за 5 и 7 ступеней составляет 88,7 % и 95 % соответственно; при увеличении соотношения фаз до 1:5 – не превышает 51 % за 5 ступеней.

Исследованы закономерности реэкстракции с добавками модификаторов при различных температурах и времени контакта фаз. Добавка АФ не оказывает существенного влияния на степень реэкстракции меди: при комнатной температуре после третьей ступени степень реэкстракции составляет 67 %, после пятой – 82 %; при увеличении температуры до 40°C – возрастает до 96 % после пяти ступеней. Иначе происходит реэкстракция при введении 2-ЭГ (табл. 2): степень реэкстракции после трех ступеней составляет 93 %. При повышении температуры до 40 °C степень увеличивается до 97 %, а после пяти ступеней происходит почти полное извлечение меди в водную фазу (99 %). Следует отметить, что добавки модификаторов сокращают время отстаивания после реэкстракции до 2 мин вместо 10 мин, в отличие от таковой в керосине.

Таблица 1

**Результаты реэкстракции Cu (II) и Fe (III) из органической фазы
0,2 моль/л раствором HCl**

Ступени реэкстракции, №	C_M , мг/л в водной фазе	
	Cu (II)	Fe (III)
1	3,2	285,9
2	2,8	103,6
3	2,0	25,8
Всего за 3 ступени, мг/л	8,0	415,3
Степень реэкстракции, %	1,6	100

Экстракт: ГВИК 1519 в керосине, $C_R = 0,2$ моль/л, $V_o:V_v = 1:1$, $\tau_e = 3$ мин, $pH_{равн} = 0,9$; $C_{Cu} = 512,84$ мг/л, $C_{Fe} = 413,65$ мг/л. Условия реэкстракции: $V_o:V_v = 1:1$, $\tau_e = 5$ мин, расслаивание 15 мин.

Таблица 2

Влияние температуры и $\tau_{\text{встр.}}$ на процесс реэкстракции Cu (II) из сульфатных систем 2 моль/л H_2SO_4 в присутствии 2-этилгексанола (30 %)

№ ступени	Содержание Cu, мг/л в водной фазе после реэкстракции и степень реэкстракции, %				
	25°C		40°C		50°C
	3мин	3мин	5мин	3мин	
1	346	340	328	323	
2	83	80	77	79	
3	22	18	19	19	
$\Sigma_{3 \text{ ступеней}}$	451(93 %)	438(97 %)	424(94 %)	421(87 %)	
4	4	4	4	4	
5	2	3	2	2	
$\Sigma_{5 \text{ ступеней}}$	457(94 %)	445(99 %)	430(96 %)	427(88 %)	

Экстракт: ГВИК1519 в смеси керосин:2-ЭГ, $C_R=0,2$ моль/л, $V_o:V_e=1:1$, $pH_{\text{равн}}=1,3-1,5$, $C_{Cu}=484\text{мг/л}$.

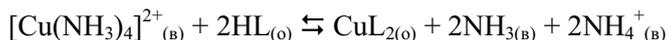
Реэкстракт: $V_o:V_e=1:1$

Экстракция меди (II) и сопутствующих

металлов из аммиачных сред

В аммиачных средах гидразиды карбоновых кислот образуют незаряженные комплексы типа II CuL_2 , (где L – депротонированная форма реагента) [16].

Процесс экстракции Cu (II) с ГВИК в аммиачных средах можно описать уравнением (3):



Ранее [19] было показано, что до значений $pH_{\text{равн}}$ 8,5–9 экстракция меди протекает на 99,8 %, затем начинает снижаться и при концентрации аммиака 3 моль/л составляет 56 %. На рис. 5 приведены зависимости степени экстракционного извлечения сопутствующих меди (II) ЦМ с ГВИК 1519 от значений $pH_{\text{равн}}$ и концентраций NH_3 .

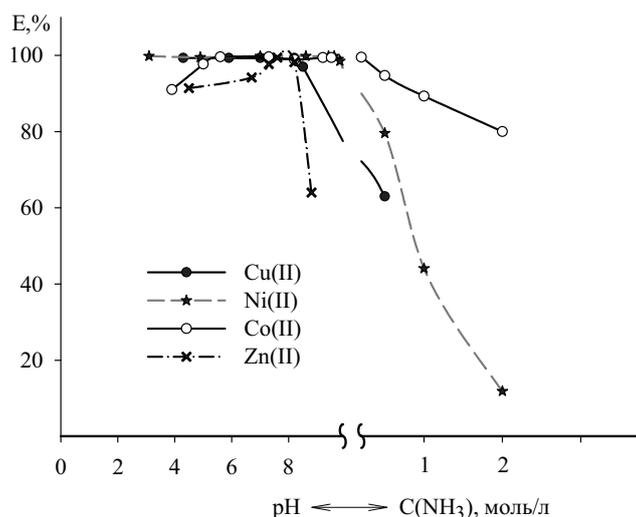


Рис. 5 Зависимость степени извлечения

Cu (II), Ni (II), Co (II) и Zn (II)

от значений pH и концентраций NH_3 .

$V_o:V_e=1:1$, $C_{\text{ГВИК}} = 0,4$ моль/л, $\tau_v = 5$ мин. C_M , мг/л:
Cu (II) - 819; Ni (II) – 877; Co (II) – 807; Zn (II) – 1538.

При значениях pH более 8,5 степень извлечения Cu (II) и Zn (II) резко снижается; степень извлечения Ni (II) и Co (II) остается высокой до концентрации аммиака 0,5 и 1 моль/л соответственно, что делает возможной

раздельную экстракцию Ni и Cu, Co и Cu, а также Ni и Zn, Co и Zn.

Медьсодержащие аммиачные растворы обычно содержат соли аммония. Было изучено влияние сульфата и карбоната аммония на экстракцию ионов Cu (II), Ni (II) и Co (II) (табл. 3).

Установлено, что наиболее сильное влияние солей наблюдается при экстракции

ионов Cu (II). Так, введение карбоната аммония с концентрацией 100 г/л снижает степень извлечения Cu (II) до 64 %. Наименьшее влияние солей аммония отмечено при экстракции ионов Ni (II) – при концентрации сульфата и карбоната аммония 100 г/л степень его извлечения практически не снижается.

Таблица 3

Влияние концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на экстракцию Cu (II), Ni (II) и Co (II) раствором ГВИК1519 в керосине

$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$, г/л	E, %			$C_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$, г/л	E, %		
	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)		Cu (II)	Ni (II)	Co (II)
0	99,0	99,8	99,4	0	99,0	99,8	99,4
10	98,8	99,8	93,7	10	92,7	98,9	98,0
50	95,9	99,8	97,9	50	84,0	99,3	93,2
100	93,2	99,2	96,3	100	61,2	98,0	96,0

$V_o : V_e = 1:1$, $C_{\text{ГВИК}} = 0,4$ моль/л, $pH_{\text{исх}} = 8$ ($C_{\text{NH}_3} = 0,05$ моль/л),

C_{Me} , мг/л: Cu (II) – 1033, Ni (II) – 1183, Co (II) – 860.

Работа выполнена в рамках комплексной программы УрО РАН № 18-3-3-24

Библиографический список

1. *Мировой рынок меди: добыча руды, производство, потребление, мировые цены на медь* URL: <http://www.ereport.ru/articles/commod/copper.htm>
2. *Ритчи Г.М., Эибрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии.* пер. с англ. М.: Металлургия, 1983. 480 с.
3. *Крейн Ф. Экстракция в гидрометаллургии меди: Развитие и современное состояние // Комплексное использование минерального сырья.* 2004. № 2. С. 36–55.
4. *Радушев А.В., Гусев В.Ю., Набойченко С.С. Органические экстрагенты для меди: обзор // Цветные металлы.* 2002. № 3 С. 18–27.
5. *Szymanowski J., Borowiak-Resterna A. Chemistry and analytical characterization of hydroxyoxime structure upon metal-complexing and extraction properties // CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 1991. Vol. 22. № 1, 2. P. 519–566.
6. *Kordosky G.A. Copper Solvent Extraction: The State of the Art // JOM: J. Miner. Metals and Mater. Sci.* 1992. Vol. 44, № 5. P. 40–46.
7. *Ramachandra Reddy B., Ho Park Kyung, Mohapatra D. Process development for the separation and recovery of copper from sulphate leach liquors of synthetic Cu-Ni-Co-Fe matte using LIX 84 and LIX 973N / Hydrometallurgy.* 2007. Vol. 87, № 1–2. P. 57.
8. *Schlezing M., King M., Sole K.S., Davenport W. Extractive Metallurgy of Copper – 5th Edition.* Elsevier, 2011. 472 p.
9. *Liu Xiao-rong, Qiu Guan-zhou, Hu Yue-hua Degradation of LIX 984N and its effect on interfacial emulsion / J. Cent. S. Univ. Technol.: Sci. and Technol. Mining and Met.*

- Science and Technology of Mining and Metallurgy. 2006. Vol. 13, № 6. С. 668–672.
10. *VERSATIC 1019 ACID*. Material Safety Data Sheet. Re-issued by Hexion Speciality Chemicals. March 2009.
 11. *Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V.* Versatic Functional Tret-Carboxylic Acids as Metal Extractive Agents // Separation science and technology. 2015. V. 50, Is. 4. P. 512–519.
 12. *Радушев А.В., Ваулина В.Н., Харитонова А.В., и др.* Прямая экстракция никеля из модельного сульфатного раствора гидразидом трет-карбоновых кислот *VERSATIC* // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, вып. 6. С. 719–724.
 13. *Paulsen H., Stoyl D.* The chemistry of hydrazides. In: The chemistry of amides / Ed. J. Zabinsky. London, N. – Y., 1970. P. 515–608.
 14. *Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю., Сазонова Е.А.* Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических кислот кондуктометрическим титрованием // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 5. С. 496–499.
 15. *Радушев А.В., Ваулина В.Н., Чеканова Л.Г., и др.* Экстракция меди из сульфатных растворов в присутствии сопутствующих металлов гидразидами высших кислот *Versatic* // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, вып. 4. С. 151–156.
 16. *Мачхошвили Р.И.* Координационные соединения металлов с гидразинами: дис. ... д. хим. наук. М.: ИОНХ, 1983. 457 с.
 17. *Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С. и др.* Гидразиды алициклических карбоновых кислот как экстрагенты для меди // Журнал прикл. химии. 1996. Т. 69, вып. 8. С. 1283–1289.
 18. *Mariusz B. Bogacki.* Physiochemical modification of copper extrants // Solvent Extraction and ion exchange. 1997. Vol. 15, № 5. P. 731–755.
 19. *Чеканова Л.Г., Ваулина В.Н., Харитонова А.В.* Гидразиды в процессах экстракции цветных металлов из аммиачных сред // Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований («Техноген – 2019»)». Екатеринбург: УрО РАН, 2019. С. 590–593.
- References**
1. URL: <http://www.ereport.ru/articles/commod/copper.htm>
 2. *Ritcey G.M., and Ashbrook A.W.* Solvent extraction: Principles and applications to process metallurgy –New York: Elsevier Scientific Pub. Co, 1983. 376 p.
 3. *Crane F.* Extraction in copper hydrometallurgy: Development and current status // Complex use of mineral raw materials. 2004. No. 2. pp. 36-55 (In Russ).
 4. *Radushev A.V., Gusev V.Y., Naboychenko S.S.* Organic Copper Extractants: review // Non-ferrous metals. 2002. No. 3. pp. 18-27 (In Russ).
 5. *Szymanowski J., Borowiak-Resterna A.* Chemistry and analytical characterization of hydroxyoxime structure upon metal-complexing and extraction properties // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 1991. Vol. 22. No. 1. P. 519-566.
 6. *Kordosky G.A.* Copper Solvent Extraction: The State of the Art // JOM: J.Miner. Metals and Mater. Sci. 1992. Vol. 44. No. 5. pp. 40-46.
 7. *Ramachandra Reddy B., Ho Park Kyung, Mohapatra D.* Process development for the separation and recovery of copper from sulphate leach liquors of synthetic Cu-Ni-Co-Fe matte using LIX 84 and LIX 973N / Hydrometallurgy. 2007. Vol. 87. No. 1-2. pp. 57.
 8. *Schlezing M., King M., Sole K.S., Davenport W.* Extractive Metallurgy of Copper – 5th Edition. Elsevier, 2011. 472 p.
 9. *Liu Xiao-rong, Qiu Guan-zhou, Hu Yue-hua* Degradation of LIX 984N and its effecton interfacial emulsion / J. Cent. S. Univ. Technol.: Sci. and Technol. Mining and Met. Science and Technology of Minning and Metallurgy. 2006. Vol. 13. No. 6. pp. 668-672.
 10. *VERSATIC 1019 ACID*. Material Safety Data Sheet. Re-issued by Hexion Speciality Chemicals. March 2009.

11. Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V. Versatic Functional Tret-Carboxylic Acids as Metal Extractive Agents // Separation science and technology. 2015. Vol. 50. Is. 4. pp. 512-519.
12. Radushev A.V., Vaulina V.N., Kharitonova A.V. et al. Direct extraction of nickel from model sulfate solution with hydrazide of versatic tert-Carboxylic acids // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 89. No. 6. pp. 880-885.
13. Paulsen H., Stoyl D. The chemistry of hydrazides. In: The chemistry of amides / Ed. J. Zabinsky. London, N. – Y., 1970. pp. 515-608.
14. Radushev A.V.; Chekanova L.G.; Gusev V.Y. et al. Determination of hydrazides and 1,2-diacylhydrazines of aliphatic carboxylic acids by conductometric titration // Journal of Analytical Chemistry. 2000. Vol. 55. No. 5. pp. 445-448.
15. Radushev A.V., Vaulina V.N., Chekanova L.G. et al. Extraction of Copper from Sulfate Solutions with Hydrazides of Versatic Higher Acids in the Presence of Accompanying Metals // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91, No. 4, pp. 561–566.
16. Machkhoshvili, R.I. (1983). Coordination compounds of metals with hydrazines. Dokt. dissertation, Institute of General and Inorganic chemistry (In Russ).
17. Gusev V.Yu., Radushev A.V., Bogomazova G.S. Hydrazides of alicyclic carboxylic acid as extractants for copper // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1998. Vol. 43. No. 12. pp. 1975-1979 (In Russ).
18. Mariusz B. Bogacki. Physicochemical modification of copper extrants // Solvent Extraction and ion exchange. 1997. Vol. 15. No. 5. pp. 731-755.
19. Chekanova L.G., Vaulina V.N., Kharitonova A.V. Hydrazides in the extraction of non-ferrous metals from ammonia solutions // «Technogen – 2019» – Yekaterinburg: UB RAS, 2019. pp. 590–593.

Об авторах

About the authors

Чеканова Лариса Геннадьевна,
кандидат химических наук, доцент,
заведующий лабораторией органических
комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
(филиал ПФИЦ УрО РАН)
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
larchek.07@mail.ru

Larisa G. Chekanova,
Ph.D. in Chemistry, Assistant Professor, Head
of the Laboratory of Organic Complexing
Reagent
Institute of Technical Chemistry UB RAS
(branch of PFRC UB RAS)
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
larchek.07@mail.ru

Ваулина Вера Николаевна,
кандидат химических наук, научный
сотрудник лаборатории органических
комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
(филиал ПФИЦ УрО РАН)
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
tveran79@mail.ru

Vera N. Vaulina,
Ph.D. in Chemistry, Researcher of the
Laboratory of Organic Complexing Reagent
Institute of Technical Chemistry UB RAS
(branch of PFRC UB RAS)
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
tveran79@mail.ru

Радусhev Александр Васильевич,
доктор технических наук, профессор, ведущий
научный сотрудник лаборатории органических
комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
(филиал ПФИЦ УрО РАН)
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
avradu@mail.ru

Alexandr V. Radushev,
Dr. of Technical Sciences, Professor, Leading
Research Fellow of the Laboratory of Organic
Complexing Reagent
Institute of Technical Chemistry UB RAS
(branch of PFRC UB RAS)
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
avradu@mail.ru

Харитонов Анастасия Владимировна,
кандидат химических наук, научный
сотрудник лаборатории органических
комплексообразующих реагентов
Институт технической химии УрО РАН
(филиал ПФИЦ УрО РАН)
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
latendresse@mail.ru

Anastasia V. Kharitonova,
Ph.D. in Chemistry, Researcher of the
Laboratory of Organic Complexing Reagent
Institute of Technical Chemistry UB RAS
(branch of PFRC UB RAS)
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
latendresse@mail.ru

Трухинов Денис Константинович,
аспирант
Институт технической химии УрО РАН
(филиал ПФИЦ УрО РАН)
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3.
dtruhinov@mail.ru

Denis K. Trukhinov,
Postgraduate student
Institute of Technical Chemistry UB RAS
(branch of PFRC UB RAS)
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
dtruhinov@mail.ru

Информация для цитирования

Чеканова Л.Г., Ваулина В.Н., Харитонов А.В., Радусhev А.В., Трухинов Д.К. Гидразиды кислот версатик 1519 – экстракционные реагенты цветных металлов из кислых и аммиачных сред // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 227–239. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-227-239.

Chekanova L.G., Vaulina V.N., Kharitonova A.V., Radushev A.V., Trukhinov D.K. Gidrazidy kislot versatik 1519 – ekstraktsionnye reagenty tsvetnykh metallov iz kislykh i ammiachnykh sred [Hydrazides of versatic acids (fraction C15–C19) are the extraction reagents of non-ferrous metals from acid and ammonia solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 227–239 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-227-239.

УДК 543.48: 546.63

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-240-249

С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов^{2,3}¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Институт технической химии, Пермь, Россия³ Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА СКАНДИЯ С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

При различных значениях рН изучено влияние поверхностно-активных веществ различного типа: КПАВ – катамина АБ, АПАВ – оксифоса Б, НПАВ – синтанола АЛМ-10 на спектрофотометрические характеристики скандия с ксиленоловым оранжевым (КСО). Для комплексообразования скандия с КСО оптимальным является интервал рН 1,56–2,44, введение катамина АБ в этих условиях не оказывает существенного влияния на спектрофотометрические характеристики комплексов. Батохромный сдвиг с 508 до 637 нм и увеличение интенсивности светопоглощения почти в три раза в системе КСО – Sc – катамин АБ происходит при рН 6,15 в присутствии $5,2 \cdot 10^{-4}$ М концентрации катамина АБ, однако, устойчивость комплексов при стоянии не превышает 30 минут. Методами насыщения и изомолярных серий при рН 1,56 определен состав комплексов Sc с ксиленоловым оранжевым. В отсутствие ПАВ образуется сначала комплекс Sc : КСО состава 2:1, а при избытке реагента он переходит в комплекс 1:1, в присутствии катамина АБ образуется комплекс состава 1:1, а при избытке реагента 1:2. Оксифос Б и синтанол АЛМ-10 практически не оказывают влияния на процесс комплексообразования скандия с КСО.

Ключевые слова: спектрофотометрия; ксиленоловый оранжевый; скандий; алкилбензилдиметиламмоний хлорида (катамин АБ); оксифос Б; синтанол

S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov^{2,3}¹ Perm State University, Perm, Russia² Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia³ Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia

EFFECT OF SURFACTANT DIFFERENT NATURE ON SPECTROPHOTOMETRIC CHARACTERISTICS OF THE SCANDIUM COMPLEX WITH XYLENOL ORANGE

At various pH values, the effects of surfactants of different types have been studied: katamine AB, oxyphos B, synthanol ALM-10 on the spectrophotometric characteristics of scandium with xylenol orange (XO). For complexation of scandium with XO, the optimum pH range is 1.56–2.44, the introduction of katamine AB under these conditions does not significantly affect the spectrophotometric characteristics of the complexes. The bathochromic shift from 508 to 637 nm and an increase in the intensity of light absorption by almost three times in the XO – Sc system — katamine AB occurs at a pH of 6.15 in the presence of $5.2 \cdot 10^{-4}$ M concentration of katamine AB, however, the stability of the complexes upon standing does not exceeds 30 minutes. Saturation and isomolar series at pH 1.56 determined the composition of Sc complexes with xylenol orange. In the absence of surfactant, the Sc: XO compound of 2:1 is first formed, and with an excess of reagent it goes into a 1:1 complex, in the presence of katamin AB, a 1:1 complex is formed, and with an excess of reagent 1:2. Oxyphos B and synthanol ALM-10 practically do not affect the process of complexation of scandium with XO.

Keywords: spectrophotometry; xylenol orange; scandium; alkylbenzyl dimethylammonium chloride (katamin AB); oxyphos B; sintanol.

Как известно, повысить безопасность процессов жидкостной экстракции можно, используя водные системы без органического растворителя, расслаивающиеся в результате химического взаимодействия между компонентами раствора [1] или применяя поверхностно-активные вещества (ПАВ), образующие несмешиваемую с водными растворами солей фазу в результате высаливания (гель-экстракция) [2] или нагревания до температуры выше точки помутнения (мицеллярная экстракция) [3]. Некоторые из этих систем были использованы для экстракции скандия [4, 5]. Кроме того, перспективным является использование в экстракционных системах на основе ПАВ фотометрических реагентов, поскольку наличие ПАВ обеспечивает не только образование второй фазы, но и улучшает фотометрические характеристики извлекаемых комплексов металлов [6, 7].

Изменение реакционной способности реагентов под влиянием ПАВ является эффективным приемом улучшения важнейших характеристик спектрофотометрических реакций, таких, как чувствительность, контрастность, селективность [7, 8]. Комплексообразование металлов с органическими реагентами в присутствии ПАВ может сопровождаться 2–10-кратным увеличением интенсивности поглощения раствора и дополнительным bathochromным сдвигом в спектрах на 20–100 нм [10]. Наиболее подробно изучено комплексообразование катионов с органическими реагентами в присутствии катионных ПАВ (КПАВ) [11, 12]. Улучшение спектрофотометрических характеристик в присутствии ПАВ наблюдается чаще всего для комплексов металлов с трифенилметановыми красителями [13], в частности скан-

дия с эриохромцианином и цетилтриметиламонием [14]. Это подтвердили и наши исследования по изучению влияния КПАВ алкилбензилдиметиламоний хлорида (катамин АБ) на комплексообразование галлия с пирокатехиновым фиолетовым [15], хромазуrola S с ионами меди, алюминия и циркония [16], свинца с пирогалловым красным [17], лантана и тулия с ксиленоловым оранжевым [18].

В литературе относительно мало данных по использованию в спектрофотометрии доступных и дешевых промышленно-выпускаемых КПАВ. В связи с этим представляло интерес исследовать закономерности комплексообразования ионов скандия с ксиленоловым оранжевым (КСО) в присутствии ПАВ различной природы: катионного ПАВ – катамина АБ, неионогенного ПАВ – синтанола ДС-10 и анионного ПАВ – оксифоса Б.

Экспериментальная часть

В работе использовали катионное ПАВ алкилбензилдиметиламоний хлорид, $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, где $n = 10-8$ (его 50 %-ный раствор выпускается промышленностью под маркой катамин АБ) (ТУ 9392-003-48482582-99). Анионное ПАВ калий бис-(алкилполиоксоэтилен)-фосфат, $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$, $n=8-10$, $m=6$ (оксифос Б). Содержание основного вещества 98%. Неионный ПАВ моноалкилполиэтиленгликоль, $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, где $n=10-18$ (синтанол ДС-10), содержание основного вещества – 99,0 %. Рабочие растворы готовили растворением навесок в воде.

Ксиленоловый оранжевый, (3,3-бис[N,N-ди-(карбоксиметил)-аминометил]-о-крезосульфоталеин натриевая соль). Раствор с концен-

трацией 1,49 М готовили растворением точной навески реактива квалификации «ч.д.а.» в воде.

Сульфат скандия $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1 М раствор, готовили растворением точной навески в воде. Растворы с концентрацией 34,1 мкг/мл и 17,05 мкг/мл готовили последовательным разбавлением 0,1 М раствора.

Необходимую кислотность создавали буферными растворами: рН 1,56 (263 мл 0,2 М раствора HCl и 500 мл 0,2 М раствора KCl доводили до 1000 мл дистиллированной водой); рН 2,44; 3,46; 3,91; 5,25; 6,15; 7,45; 7,93; 9,14; 9,56; 10,13 – ацетатно-аммонийные буферные растворы. В процессе работы значение рН контролировали на рН-метре Мультитест ИПЛ-101 со стеклянным индикаторным электродом. Фотометрические исследования проводили на спектрофотометрах ЮНИКО 1201 и СФ-2000.

Комплексообразование скандия с КСО в присутствии ПАВ изучали, последовательно добавляя в мерные колбы на 25 мл раствор красителя, 3 мл буферного раствора с необходимым значением рН, соответствующие количества раствора скандия и раствор ПАВ, доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали и измеряли оптическую плотность на фоне воды и на фоне реагента.

Для определения состава комплекса скандия с КСО в присутствии катамина АБ методом насыщения в мерные колбы на 25 мл вносили от 0,25 до 3 мл $1,49 \cdot 10^{-3}$ М раствора КСО, 3 мл буферного раствора с рН 1,56, 1 мл раствора скандия с концентрацией $7,59 \cdot 10^{-4}$ М, 1 мл катамина АБ с концентрацией $1,3 \cdot 10^{-3}$ М и доводили дистиллированной водой до метки. Затем измеряли оптическую плотность растворов в кюветах толщиной 3,0 см при $\lambda=555$ нм и

строили график зависимости оптической плотности раствора от соотношения компонентов.

Для определения состава комплекса методом изомолярных серий в мерные колбы на 25 мл вносили от 0,5 до 1,6 мл $1,49 \cdot 10^{-3}$ М раствора КСО, 3 мл буферного раствора с рН 1,56, от 2,96 до 0,8 мл $7,59 \cdot 10^{-4}$ М раствора скандия, 1 мл катамина АБ с концентрацией $1,3 \cdot 10^{-3}$ М, доводили до метки дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность в кюветах толщиной 1,0 см при 555 нм. Затем строили график зависимости оптической плотности от соотношения КСО : Sc, по которому находили оптимальное для комплексообразования соотношение компонентов.

Результаты и их обсуждение

Изучение влияния катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов скандия с ксиленоловым оранжевым.

В интервале рН от 1,56 до 3,46 на спектрах КСО присутствует один максимум светопоглощения при 434 нм. При увеличении рН до значений выше 5 появляется второй максимум при 574–579 нм. Введение катамина АБ до $5,2 \cdot 10^{-4}$ М практически не сказывается на светопоглощении раствора КСО.

На спектрах комплексов: максимальная интенсивность светопоглощения наблюдается в кислой среде (рН 1,56–2,44), с увеличением рН она уменьшается, при этом наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов светопоглощения с 555 до 514–508 нм.

Введение ПАВ существенным образом меняет характер спектров поглощения комплексов скандия с КСО. Если при низких значениях рН спектры, полученные в присутствии

$5,2 \cdot 10^{-4}$ М катамина АБ, практически не отличаются от аналогичных спектров в двойной системе, то, начиная с рН 4,65, на спектрах в длинноволновой области появляется второй максимум светопоглощения, интенсивность

которого увеличивается с ростом рН. Спектрофотометрические характеристики КСО и его комплексов со скандием представлены в табл. 1.

Таблица 1

Спектрофотометрические характеристики КСО и его комплексов со скандием в присутствии катамина АБ в зависимости от рН
($C_{КСО} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{Sc} = 7,59 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{кат} = 5,2 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 1$ см)

рН	λ_{\max} КСО	A_{\max} КСО	λ_{\max} комп. на фоне воды	A_{\max} комп. на фоне воды	λ_{\max} комп. на фоне крас.	A_{\max} комп. на фоне крас.
1,56	434	1,209	555	0,971	555	0,905
2,44	436	1,230	555	0,900	555	0,881
3,46	434	1,228	556	0,716	556	0,724
3,91	434	1,235	552	0,627	552 615	0,567 0,422
4,65	433	1,199	619	0,788	619	0,768
5,25	434 585	1,133 0,134	622	0,983	622	0,962
6,15	437 582	1,019 0,661	637	1,253	520 637	0,523 1,304

Наиболее высокие значения оптической плотности растворов комплексов наблюдаются в интервале рН 1,56–2,44 и 5,25–6,15, однако для повышения селективности определения скандия низкие значения рН являются предпочтительными, т.к. большинство ионов металлов реагируют с КСО в среде, близкой к нейтральной (рН 5,8–6,9), что резко ухудшает селективность реакции.

Влияние концентрации катамина АБ на фотометрические характеристики комплекса

скандия с КСО изучено при значениях рН 1,56; 5,25 и 6,15.

При введении катамина АБ до концентрации $5,2 \cdot 10^{-3}$ при рН 1,56 характер кривых светопоглощения остается прежним, наблюдается лишь небольшое увеличение интенсивности светопоглощения. При большей концентрации ПАВ оптическая плотность падает в два раза и наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость спектрофотометрических характеристик КСО и его комплексов со Sc от концентрации катамина АБ при рН 1,56 ($C_{КСО} = 1,49 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{Sc} = 7,59 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 1$ см)

$C_{кат}$, М	λ_{\max} реар.	A_{\max} реар.	λ_{\max} комп. на фоне воды	A_{\max} комп. на фоне воды	λ_{\max} комп. на фоне крас.	A_{\max} комп. на фоне крас.
$5,2 \cdot 10^{-2}$	421	1,432	447	1,061	518	0,489
$5,2 \cdot 10^{-3}$	421	1,396	553	0,540	553	0,504
$1,0 \cdot 10^{-3}$	419	1,350	557	0,936	557	0,916
$5,2 \cdot 10^{-4}$	434	1,209	555	0,971	555	0,905
$5,2 \cdot 10^{-5}$	434	1,312	555	0,935	555	0,884
$2,6 \cdot 10^{-5}$	422	1,527	555	1,005	555	1,000
0	434	1,271	555	0,924	555	0,880

Оптические характеристики комплексов КСО со скандием при pH 5,25 в присутствии различных концентраций катамина АБ представлены в табл. 3. При отсутствии ПАВ это значение pH не является оптимальным для комплексообразования скандия, λ_{\max} комплекса составляет 514 нм. При концентрациях катамина АБ ниже значения критической концентрации мицеллообразования ($2,7 \cdot 10^{-4}$ М) наблюдается увеличение оптической плотности растворов реагента и комплексов, снятых на фоне воды. Значения максимумов светопо-

глощения изменяются незначительно. Увеличение контрастности за счет появления второго максимума светопоглощения, значительный батохромный сдвиг λ_{\max} с 455 до 622 нм и увеличение чувствительности происходят при концентрации катамина АБ, близкой к ККМ. При концентрациях ПАВ $5,2 \cdot 10^{-3}$ М и выше интенсивность светопоглощения длинноволнового максимума падает и вид кривых светопоглощения становится подобным спектрам без катамина АБ.

Таблица 3

Зависимость спектрофотометрических характеристик КСО и его комплексов со Sc от концентрации катамина АБ при pH 5,25 ($C_{\text{КСО}} = 1,49 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Sc}} = 7,59 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 1$ см)

$C_{\text{кат}}, \text{М}$	$\lambda_{\max \text{ реар.}}$	$A_{\max \text{ реар.}}$	$\lambda_{\max \text{ комп. на фоне воды}}$	$A_{\max \text{ комп. на фоне воды}}$	$\lambda_{\max \text{ комп. на фоне крас.}}$	$A_{\max \text{ комп. на фоне крас.}}$
$5,2 \cdot 10^{-2}$	444	0,993	489	1,032	516	0,509
$5,2 \cdot 10^{-3}$	446	0,977	489	0,946	518	0,334
$1,0 \cdot 10^{-3}$	420	1,201	441	0,958	520 639	0,575 0,805
$5,2 \cdot 10^{-4}$	434	1,133	622	0,983	523 622	0,615 0,962
$5,2 \cdot 10^{-5}$	422	1,585	449	1,126	517 620	0,526 0,394
$2,6 \cdot 10^{-5}$	422	1,662	448	1,334	515	0,599
0	434	1,173	455	1,059	514	0,603

В табл. 4 представлены обобщенные данные по изучению влияния различных концентраций катамина АБ на характер кривых светопоглощения КСО и его комплексов со скандием при pH 6,15. В присутствии ПАВ на кривой светопоглощения КСО в длинноволновой области появляется второй максимум при 632–645 нм. Концентрация ПАВ оказывает существенное влияние на характер кривых светопоглощения комплексов скандия с КСО. Наиболее интересные результаты получены в при-

сутствии $5,2 \cdot 10^{-4}$ М катамина АБ: почти в три раза увеличивается интенсивность светопоглощения, наблюдается батохромный сдвиг с 508 до 637 нм. Увеличение количества введенного катамина АБ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ М приводит к снижению оптической плотности длинноволнового максимума, а при концентрации катамина АБ $5,2 \cdot 10^{-3}$ М и выше этот максимум исчезает и вид кривых светопоглощения становится подобным спектрам комплексов в двойной системе.

Таблица 4

Зависимость спектрофотометрических характеристик КСО и его комплексов со Sc от концентрации катамина АБ при pH 6,15 ($C_{КСО} = 1,49 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{Sc} = 7,59 \cdot 10^{-4}$ М, $l = 1$ см)

$C_{кат}$	λ_{max} реар.	A_{max} реар.	λ_{max} комп. на фоне воды	A_{max} комп. на фоне воды	λ_{max} комп. на фоне крас.	A_{max} комп. на фоне крас.
$5,2 \cdot 10^{-3}$	450	0,728	493 588	0,863 1,1738	516	0,344
$1,0 \cdot 10^{-3}$	447	0,875	447 590	0,918 1,041	514 645	0,410 0,992
$5,2 \cdot 10^{-4}$	437	1,019	430	1,090	521 637	0,465 1,304
$5,2 \cdot 10^{-5}$	421	1,308	448	1,080	515 632	0,471 0,578
$2,6 \cdot 10^{-5}$	421	1,315	449	1,162	491	0,544
0	436	1,130	461	0,995	508	0,466

Изучено влияние катамина АБ на состав комплексов скандия с КСО при pH 1,56. Методом насыщения установлено, что без ПАВ образуется сначала комплекс Sc : КСО состава 2:1, а при избытке реагента он переходит в комплекс 1:1. Состав 1:1 подтвержден методом изоляричных серий. В присутствии катамина АБ, методом насыщения обнаруживается комплекс состава 1:1, а при избытке реагента число координированных лигандов увеличивается до двух. Согласно литературным данным [19], при избытке ионов металла образуются комплексы с соотношением Sc : КСО состава 2:1, при избытке реагента комплексы скандия легко переходят в комплексы состава 1:1.

Изучение устойчивости комплексов скандия с КСО, полученных в присутствии оптимальной концентрации катамина АБ ($5,2 \cdot 10^{-4}$ М) показало, что при pH 1,56 комплексы обра-

зуются через 15 минут, оптическая плотность практически не меняется в течение двух часов, в дальнейшем наблюдается ее небольшое увеличение. Аналогичные комплексы, полученные при pH 6,15 устойчивы лишь в течение 30 минут, далее оптическая плотность падает.

Изучение влияния оксифоса Б и синтанола ДС-10 на спектрофотометрические характеристики комплексов скандия с ксиленоловым оранжевым.

Результаты изучения влияния анионного ПАВ на спектрофотометрические реакции КСО со скандием при pH 1,56 представлены в табл. 5. Введение оксифоса Б, практически не влияет на характер кривых светопоглощения самого реагента и подавляет пик светопоглощения комплекса.

Таблица 5

Влияние оксифоса Б на спектрофотометрические характеристики комплексов Sc с КСО ($C_{КСО} = 1,49 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{Sc} = 7,59 \cdot 10^{-4}$ М, pH 1,56, $l = 1$ см)

$C_{оксиф.}, М$	λ_{max} реар. на фоне воды	A_{max} реар. на фоне воды	λ_{max} комп. на фоне воды	A_{max} комп. на фоне воды
$4,28 \cdot 10^{-3}$	431	1,366	433	1,376
$8,56 \cdot 10^{-4}$	433	1,410	439	1,756
$4,28 \cdot 10^{-4}$	438	1,293	433	1,547
$4,28 \cdot 10^{-5}$	434	1,308	554	0,941
0	434	1,271	555	0,924

Введение НПАВ синтанола ДС-10 также практически не оказывает влияния на светопоглощение красителя, не претерпевает изменений и λ_{\max} комплекса, лишь при достижении

концентрации ПАВ $2,6 \cdot 10^{-3}$ происходит падение значения оптической плотности комплекса (табл. 6).

Таблица 6

Влияние синтанола ДС-10 на спектрофотометрические характеристики комплексов Sc с КСО ($C_{\text{КСО}} = 1,49 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Sc}} = 7,59 \cdot 10^{-4}$ М, pH 1,56, l = 1 см)

$C_{\text{синт.}}, \text{М}$	λ_{\max} реар. на фоне воды	A_{\max} реар. на фоне воды	λ_{\max} комп. на фоне воды	A_{\max} комп. на фоне воды	λ_{\max} комп. на фоне крас.	A_{\max} комп. на фоне крас.
$2,6 \cdot 10^{-3}$	436	1,3583	552	0,5583	553	0,532
$5,2 \cdot 10^{-4}$	434	1,3678	555	0,9033	555	0,8895
$2,6 \cdot 10^{-4}$	434	1,2358	556	0,8910	556	0,8860
$2,6 \cdot 10^{-5}$	436	1,3325	555	0,9242	555	0,9010
0	434	1,2713	555	0,9241	555	0,8795

Анализируя представленные результаты по влиянию ПАВ на комплексообразование КСО с ионами скандия можно сделать следующие выводы:

- концентрации ПАВ ниже ККМ практически не оказывают существенного влияния на спектрофотометрические характеристики комплексов;
- наиболее резкие изменения в протекании цветных реакций наблюдаются в присутствии ПАВ в концентрациях, близких к ККМ;
- для комплексообразования скандия с КСО оптимальным является интервал pH 1,56–2,44 (выше селективность определения и устойчивость комплексов), введение катамина АБ в этих условиях не оказывает существенного влияния на спектрофотометрические характеристики комплексов;
- батохромный сдвиг с 508 до 637 нм и увеличение интенсивности светопоглощения почти в три раза в системе КСО – Sc – катамин АБ происходит при pH 6,15 в присутствии $5,2 \cdot 10^{-4}$ М концентрации катамина АБ, однако, устойчивость комплексов при стоянии не превышает 30 минут.

Библиографический список

1. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
2. Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. Вып. 1 (13). С. 79–93.
3. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications // Microchimica Acta. 2012. Vol. 177, №. 1–2. P. 1–21.
4. Симонова Т.Н., Федотов А.Н., Алемасова Н.В. Экстракция нитратных и тиоцианатных комплексов скандия с применением двухфазных водных систем и его определение // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 1. С. 22–27.
5. Денисова С.А., Головкина А.В., Леснов А.Е. Извлечение скандия диантипирилалканами из нафталин-2-сульфонатных растворов в

- экстракционных системах различного типа // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 2. С. 115–120.
6. Денисова С.А., Леснов А.Е., Останина Н.Н. Экстракция металлов в системе вода – калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония с различными фотометрическими реагентами // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 5. С. 352–357.
7. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2017. Т. 7, вып. 1. С. 39–48.
8. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Кудрявцева Л.М. Мицеллярные реакции в спектрофотометрическом анализе // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 1. С. 66.
9. Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Штыкова Л.С. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 732.
10. Штыков, С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 679.
11. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В., и др. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ в системах реагент – ион металла – ПАВ // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 8. С. 1473.
12. Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К., и др. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными ПАВ // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36, № 5. С. 850.
13. Штыков С.Н. Поверхностно активные вещества в анализе // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 679.
14. Тихонов В.Н., Анисимова Т.М. Исследование комплексообразования некоторых элементов с эриохромцианином R // Журн. аналит. химии 1983. Т. 38, № 5. С. 778.
15. Денисова С.А., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю. Экстракция фотометрических реагентов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2013. Вып. 1 (9). С. 47–54.
16. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуолом S в присутствии катамина АБ // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2018. Т. 8, вып. 1. С. 39–53.
17. Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А., Леснов А.Е. Экстракция ионов металлов фотометрическими реагентами в системе вода – катамин АБ – нитрат аммония // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2018. Т. 8, вып. 3. С. 300–308.
18. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние катамина АБ на комплексообразование лантана и тулия с ксиленоловым оранжевым // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 1. С. 28–39.
19. Тихонов В.Н. Комплексообразование ионов металлов с ксиленоловым оранжевым // Журн. аналит. химии 1986. Т. 41, № 8. С. 1353–1360.

References

1. Petrov B.I., Lesnov A.E., Denisova S.A. Phase and extraction equilibriums in aqueous segregable systems with protolytic interaction // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. N. 6. P. 563-576.
2. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Surfactant gel extraction", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).
3. Ojeda C.B., Rojas F.S. Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications // *Microchimica Acta*. 2012. V. 177. №. 1-2. P. 1–21.
4. Simonova T.N., Fedotov A.N., Alemasova N.V. Extraction of Scandium Nitrate and Thiocyanate Complexes Using Two-Phase Aqueous Systems and the Determination of Scandium // *Journal of Analytical Chemistry*. 2018. V. 73. N 1. P. 18-22.
5. Denisova S.A., Golovkina A.V., Lesnov A.E. Extraction of scandium by diantipyrylalkanes from naphthalene-2-sulfonate solutions in the extraction systems of different types // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. V. 70. N. 2. P. 107-112.
6. Denisova S.A., Lesnov A.E., Ostanina N.N. Extraction of metals in a water – Potassium bis-(alkylpolyoxyethylene)phosphate – ammonium sulfate system with various photometric reagents // *Journal of Analytical Chemistry*. 2018. V. 73. N. 5. P. 427–431.
7. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation and gel extraction of gallium with pyrocatechol violet in exfoliating water – surfactant – inorganic salting-out systems // *Bulletin of Perm University. Series Chemistry*. 2017. V. 7. N 1. P. 39-48. (In Russ.).
8. Savvin, S.B., Chernova, R.K., and Kudryavtseva, L.M., *Micellar Reactions in Spectrophotometric Analysis // Journal of Analytical Chemistry*. 1979. V. 34, N. 1. P. 66. (In Russ.).
9. Shtykov S.N., Goryacheva I.Yu., Shtykova L.S. Micelles and Microemulsions in Separation and Preconcentration // *Journal of Analytical Chemistry*. 2003. V. 58. N 7. P. 732. (In Russ.).
10. Shtykov S.N. Surfactants in analysis: Progress and development trends // *Journal of Analytical Chemistry*. 2000. V. 55. N 7. P. 608-614.
11. Savvin S.B., Chernova R.K., Belousova V.V., Sukhova L.K., Shtykov S.N. On the mechanism of action of cationic surfactants in reagent – metal ion – surfactant systems // *Journal of Analytical Chemistry*. 1978. V. 33, N. 8. P. 1473. (In Russ.).
12. Savvin S.B., Marov I.N., Chernova R.K., Shtykov S.N., Sokolov A.B. Electrostatic and hydrophobic effects in the formation of associates of organic reagents with cationic surfactants // *Journal of Analytical Chemistry*. 1981. V. 36. N 5. P. 850. (In Russ.).
13. Shtykov S.N. Surface active substances in the analysis // *Journal of Analytical Chemistry*. 2000. V. 55. N 7. P. 679. (In Russ.).
14. Tikhonov V.N., Anisimova T.M. Investigation of the complexation of some elements with eriochromycinin R // *Journal of Analytical Chemistry*. 1983. V 38. N 5. P. 778. (In Russ.).
15. Denisova S.A., Lesnov A.E., Chukhlantseva E.Yu. Extraction of photometric reagents in the water – katamin AB – sodium chloride system // *Bulletin of Perm University. Series Chemistry*. 2013. N 1 (9) P. 47-54. (In Russ.).

16. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurol S in the presence of catamine AB // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2018. V. 8. N 1. P. 39–53. (In Russ.).
17. Chukhlantseva E.Yu., Denisova S.A., Lesnov A.E. Extraction of metal ions by photometric reagents in the water – katamine AB – ammonium nitrate system // Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", 2018. V. 8. N. 3. P. 300–308. (In Russ.).
18. Denisova S.A., Lesnov A.E. Effect of catamin AB on complex formation of lanthanum and thulium with xylenol orange // Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. V. 9. N 1. P. 28–38. (In Russ.).
19. Tikhonov V.N. Complexation of metal ions with xylenol orange // Journal of Analytical Chemistry. 1986. V. 41, N. 8. P. 1353–1360. (In Russ.).

Об авторах

Денисова Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
sw.denisova@yandex.ru

Леснов Андрей Евгеньевич, доктор химических наук, профессор кафедры экологии, Пермский государственный аграрно-технологический университет.
614000, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23.
Лаборатория органических комплексообразующих реагентов, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Академика Королева, 3, Пермь, Российская Федерация, 614013.
lesnov_ae@mail.ru

About the authors

Denisova Svetlana Aleksandrovna, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertose.
614990, Perm State University 15, Bukireva st., Perm, Russia.
sw.denisova@yandex.ru

Lesnov Andrey Evgenevich. Doctor of Chemical Sciences, Professor of Ecology Department, Perm State Agro-tekhnological Universite,
Petropavlovskaya st., 23, Perm, Russia, 614000. Laboratory of organic complexing agents, Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Academic Korolev st., 3, Perm, Russia, 614013.
lesnov_ae@mail.ru

Информация для цитирования

Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние ПАВ различной природы на спектрофотометрические характеристики комплекса скандия с ксиленоловым оранжевым // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 240–249. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-240-249.
Denisova S.A., Lesnov A.E. Vliianie PAV razlichnoi prirody na spektrofotometricheskie kharakteristiki kompleksa skandiia s ksilenolovym oranzhevym [Effect of surfactant different nature on spectrophotometric characteristics of the scandium complex with xylenol orange] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 240–249 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-240-249.

УДК 544.653.22

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-250-265

И.С. Полковников, В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ПАССИВАЦИЯ Mn_5Si_3 -ЭЛЕКТРОДА В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Методами поляризационных и импедансных измерений изучено анодное поведение Mn_5Si_3 -электрода в сернокислых и щелочных средах. Сделан вывод, что поверхность силицида марганца в сернокислом электролите покрыта оксидной пленкой, близкой по составу к SiO_2 , а в щелочном электролите обогащена марганцем и продуктами его окисления. Для сернокислого электролита рассчитаны толщина и удельное сопротивление оксидной пленки в зависимости от потенциала и состава раствора. Для щелочного электролита рассчитано изменение толщины пассивирующей пленки в зависимости от потенциала и концентрации $NaOH$, определены кинетические параметры реакции выделения кислорода.

Ключевые слова: силицид марганца Mn_5Si_3 ; анодный процесс; сернокислый электролит; щелочной электролит

I.S. Polkovnikov, V.V. Panteleeva, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

ANODIC DISSOLUTION AND PASSIVATION OF Mn_5Si_3 ELECTRODE IN ACIDIC AND ALKALINE MEDIA

Anodic behavior of Mn_5Si_3 electrode in sulfuric acid and alkaline solutions was studied by polarization and impedance measurements. It was concluded that the surface of manganese silicide in a sulfate electrolyte is coated with an oxide film similar in composition to SiO_2 , and in an alkaline electrolyte it is enriched with manganese and its oxidation products. For sulfate electrolyte, the thickness and resistivity of the oxide film were calculated depending on the potential and composition of the solution. For an alkaline electrolyte, the change in the thickness of the passivating film was calculated depending on the potential and concentration of $NaOH$, and the kinetic parameters of the oxygen evolution reaction were determined.

Keywords: manganese silicide Mn_5Si_3 ; anodic process; sulfuric acid solution; alkaline solution

Введение

Марганец – один из основных металлов, используемых для раскисления, десульфурации и легирования сталей: на эти цели расходуется более 90 % производимого Mn. Марганец также находит применение для производства безжелезных сплавов с медью, никелем, алюминием, магнием и другими металлами. Введение Mn в сплавы придает им прочность, твердость, улучшает их способность к закаливанию, повышает коррозионную стойкость [1].

Сплавы марганца с кремнием благодаря важным техническим свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности, тугоплавкости, твердости) находят широкое применение в металлургии, химии, машиностроении, используются в производстве рельсовой и конструкционной стали (преимущественно в виде силикомарганца), являются полупродуктом при производстве рафинированных сортов ферромарганца [2, 3].

Для силицидов получены интересные результаты, касающиеся кристаллической структуры, термодинамики и кинетики образования, электрических и оптических свойств [4]. Исследованию коррозионно-электрохимического поведения силицидов посвящено небольшое количество работ [5–11]. Показано, что данные материалы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с чистыми металлами в восстановительных и слабоокислительных средах, в условиях повышенного абразивного или механического износа [5]. В то же время коррозионно-электрохимическое поведение силицидов марганца, кинетика и механизмы парциальных процессов окисления марганца и кремния в

составе силицидов зависят от многих факторов: концентрации металла и неметалла в соединении, pH и состава среды и др. [6–11].

Ценные физико-химические свойства сплавов Mn–Si, их широкое использование в практике противокоррозионной защиты, особые электрохимические характеристики обуславливают интерес к этим сплавам. Кроме того, понимание кинетических закономерностей электрохимического поведения системы Mn–Si важно для дальнейшего изучения более сложных систем, например системы Fe–Mn–Si.

Материалы и методика эксперимента

Материалы исследования и методика эксперимента подробно описаны в работах [8, 10]. Потенциалы E в данной работе приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока i даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

Сернокислый электролит

Анодные поляризационные кривые Mn_5Si_3 -электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 , 0,20 М H_2SO_4 + 0,30 М Na_2SO_4 , 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 имеют слабо выраженные участки активного растворения и активно-пассивного перехода, за которыми следуют узкая область пассивного состояния и перепассивации (при $E > 1,5$ В) (рис. 1). Следует отметить, что при потенциалах от -0,1 до 0,9 В (в пределах участков активного растворения и активно-пассивного перехода) наблюдаются два слабо разделенных пика.

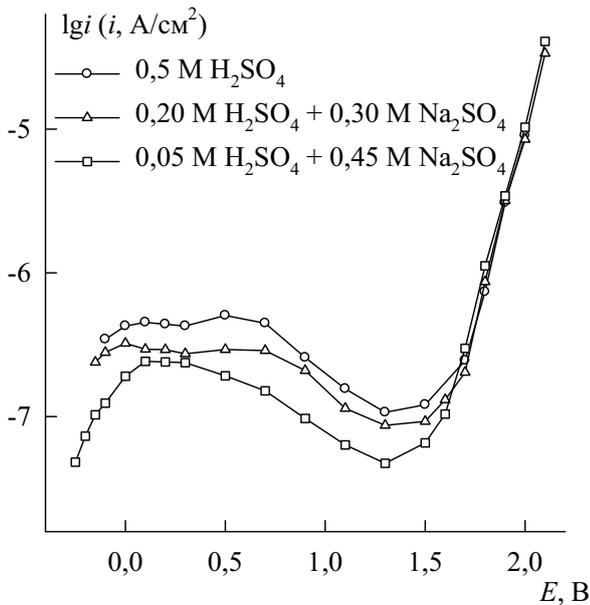


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые Mn_5Si_3 -электрода в сернокислом электролите

На циклических вольтамперных (ЦВА) кривых Mn_5Si_3 -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 (рис. 2) в первом цикле поляризации регистрируется выраженный пик активного растворения, постепенно затухающий при увеличении номера цикла; пик проявляется в достаточно широкой области потенциалов (при $E \sim$ от -0,1 до 0,9 В) и имеет небольшую задержку в изменении плотности тока с потенциалом при $E \sim 0,6 \square 0,7$ В. Данный пик, вероятно, представляет собой наложение двух пиков с характерными потенциалами $\sim 0,3$ и $\sim 0,7$ В. На обратном ходе кривой при потенциалах $\sim 1,3$ и $\sim 0,5$ В (потенциал реверса $E = 2,0$ В) присутствуют два размытых катодных пика; увеличение номера цикла слабо влияет на амплитуду и положение пиков.

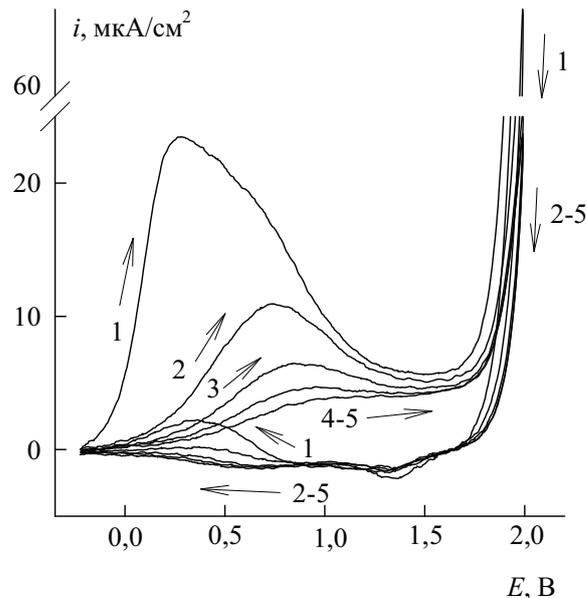


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы Mn_5Si_3 -электрода в 0,5 М H_2SO_4 при $E_{реверс.} = 2,0$ В.

Цифры у кривых – номера циклов поляризации

Повышение скорости развертки потенциала (v) с 5 до 200 мВ/с при регистрации ЦВА-кривых (рис. 3) вызывает увеличение плотности тока окисления/восстановления при всех исследованных E ; наибольший прирост i отмечается при потенциалах активного растворения и активно-пассивного перехода.

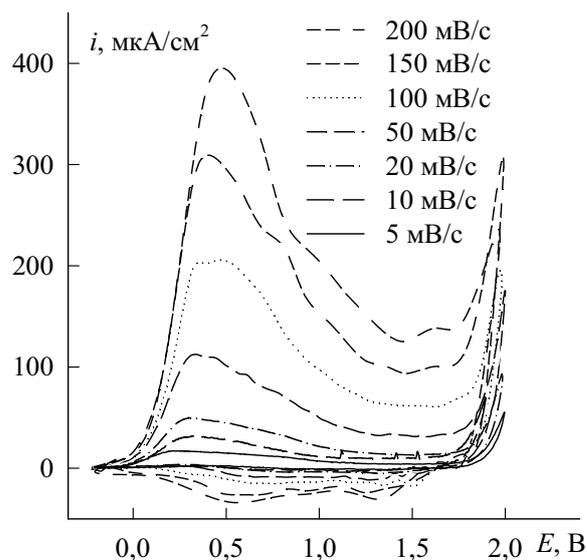
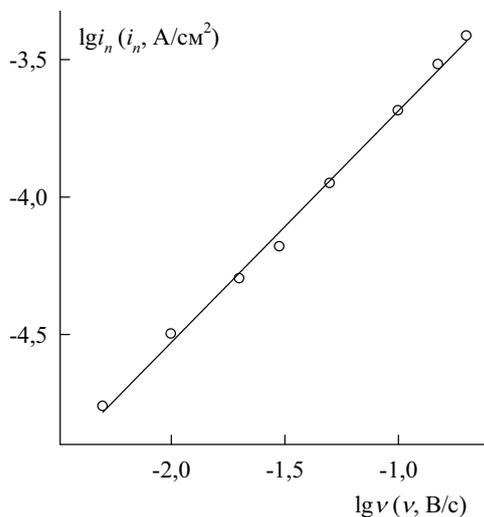


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Mn_5Si_3 -электрода в 0,5 М H_2SO_4

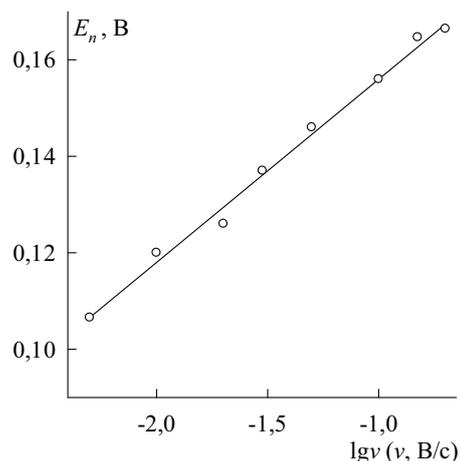
при различных скоростях развертки потенциала

Анализ зависимости плотности критического тока (i_n) на ЦВА-кривых от скорости развертки потенциала в билгарифмических координатах показывает, что величина x в соотношении $i_n = kv^x$ равна 0,83 (рис. 4,а). Последнее свидетельствует о том, что процесс рас-



(а)

творения силицида при этих E имеет смешанную кинетику. С ростом v потенциал пика смещается в анодную область, при этом параметр $dE_n/d\lg v = 0,038$, что указывает на неполную обратимость протекания процесса (рис. 4,б).



(б)

Рис. 4. Зависимость плотности анодного тока (а) и потенциала (б) пика растворения Mn_5Si_3 -электрода от скорости развертки потенциала

Таким образом, результаты исследования электрохимического поведения Mn_5Si_3 -электрода в растворе серной кислоты методами вольтамперометрии указывают на то, что поведение силицида марганца в области анодных потенциалов, по-видимому, определяется преимущественно кремнием, который, окисляясь до SiO_2 , проявляет пассивирующие свойства. При невысоких анодных поляризациях одновременно с окислением кремния протекает реакция селективной ионизации марганца из поверхностного слоя силицида. При потенциалах $E > 0,3$ В параллельно протекают процессы: окисление кремния до SiO_2 и окисление марганца до MnO (второй анодный пик), Mn_2O_3 и MnO_2 (область перепассивации). Катодные пики на обратном ходе ЦВА-кривой Mn_5Si_3 -электрода, по-видимому, обусловлены

процессами стадийного восстановления продуктов анодного окисления марганца, образующихся при $E > 1,5$ В (ступенчатое восстановление диоксида марганца).

Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4 во всем исследованном диапазоне потенциалов имеют однопиковый вид (рис. 5) и состоят из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей, которым на графике зависимости фазового угла от логарифма частоты переменного тока $\varphi - \lg f$ соответствуют два нерезких максимума. Вид спектров импеданса Mn_5Si_3 и характер их изменения с потенциалом в растворах 0,20 М H_2SO_4 + 0,30 М Na_2SO_4 , 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 качественно не отличаются. Имеются лишь некоторые количественные различия.

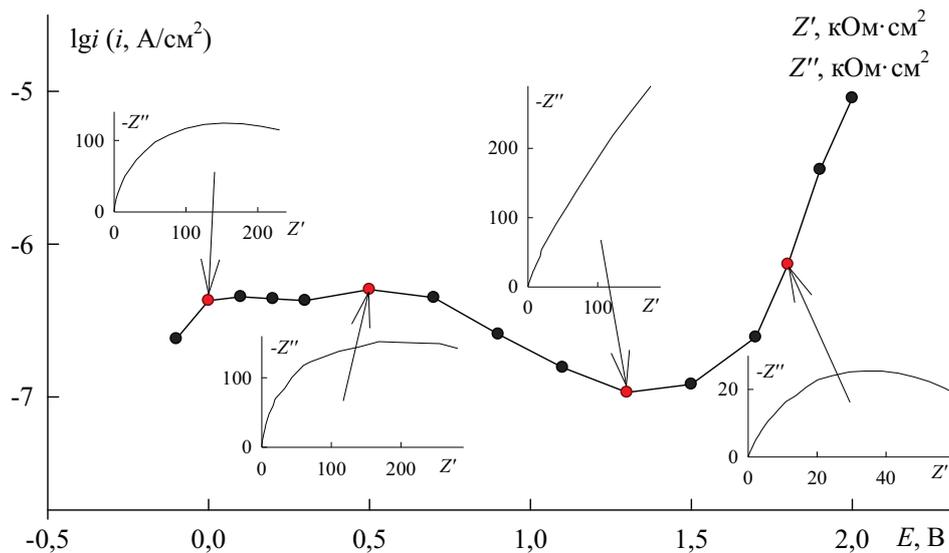


Рис. 5. Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в 0,5 М H_2SO_4

Для моделирования спектров импеданса Mn_5Si_3 -электрода в исследованных растворах использована эквивалентная электрическая схема, состоящая из последовательно соединенных двух RCPE-цепочек и сопротивления раствора R_s ; $R_{ox}CPE_{ox}$ -цепочка соответствует оксидной пленке, R_1CPE_1 -цепочка описывает процессы релаксации на границе пленка/раствор (рис. 6). Значения параметра χ^2 для этой схемы находятся в интервале $(1 \div 8) \cdot 10^{-4}$, что говорит о хорошей корреляции с экспериментальными данными.

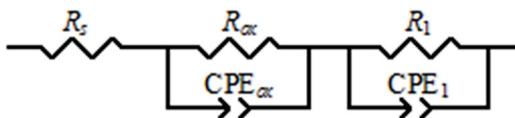


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема для Mn_5Si_3 -электрода в сернокислом электролите

По расчетным данным, полученным на основе эквивалентной схемы, были построены графики зависимости плотности тока, постоянных времени τ и сопротивлений релаксационных процессов от потенциала силицида марганца в полулогарифмических координатах (рис. 7).

Из графиков на рис. 7 следует, что в исследованном диапазоне потенциалов lgR_{ox} , E - и lgt_{ox} , E -кривые изменяются почти зеркально по отношению к потенциостатической lgi , E -кривой. При приближении к области перепассивации на рассматриваемых кривых отмечаются слабо выраженные максимумы \square для R_1 и τ_1 эти максимумы проявляются при менее высоких значениях E , чем для R_{ox} и τ_{ox} . В растворе с меньшей кислотностью максимумы выражены в большей степени. Рост меньшей по величине временной константы вблизи потенциала перепассивации, вероятно, связан с процессами релаксации при образовании при этих E , как предполагалось ранее, оксида марганца (IV); большей по величине временной константы – с увеличением емкости оксидного слоя, обусловленным повышением дефектности структуры оксида, включением в его состав оксида марганца. Последнее, по-видимому, вызывает переход силицида в транспассивное состояние.

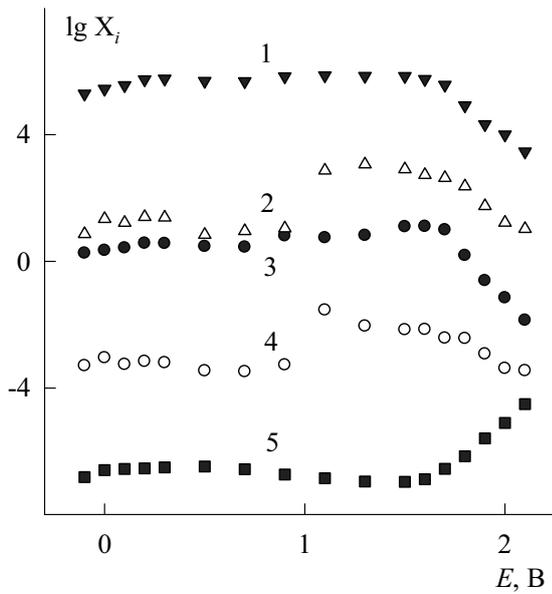


Рис. 7. Зависимости 1 $\square \lg R_{ox}$ (R_{ox} , Ом·см²), 2 $\square \lg R_1$ (R_1 , Ом·см²), 3 $\square \lg \tau_{ox}$ (τ_{ox} , с), 4 $\square \lg \tau_1$ (τ_1 , с), 5 $\square \lg i$ (i , А/см²) от потенциала Mn_5Si_3 -электрода в 0,5 М H_2SO_4

Учитывая антибатность $\lg R_{ox}, E$ -, $\lg \tau_{ox}, E$ - и $\lg i, E$ -кривых, а также малый вклад $R_1 Q_1$ -цепочки в полный импеданс системы, можно заключить, что фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление Mn_5Si_3 -электрода в исследованных растворах, является поверхностная оксидная пленка.

На основе импедансных данных был произведен расчет толщины и удельного сопротивления оксидной пленки в зависимости от потенциала. Подробно расчет описан в работе [8].

Толщина оксидной пленки на поверхности Mn_5Si_3 -электрода линейно зависит от потенциала (рис. 8). Здесь можно выделить два линейных участка, константы их анодирования приведены в табл. 1. Следует отметить, что полученные значения K для силицида близки к соответствующей величине для кремния (0,4–0,7 нм/В) [12]. Наличие двух линейных участков на d, E -кривой силицида марганца можно объ-

яснить влиянием подложки на формирование оксидной пленки. На исходной, свободной от оксидов поверхности, происходит массовое образование зародышей оксидной фазы, которое впоследствии сменяется их перекрытием и образованием тонкой оксидной пленки. На втором линейном участке d, E -зависимости реализуется процесс послойного роста оксидного слоя.

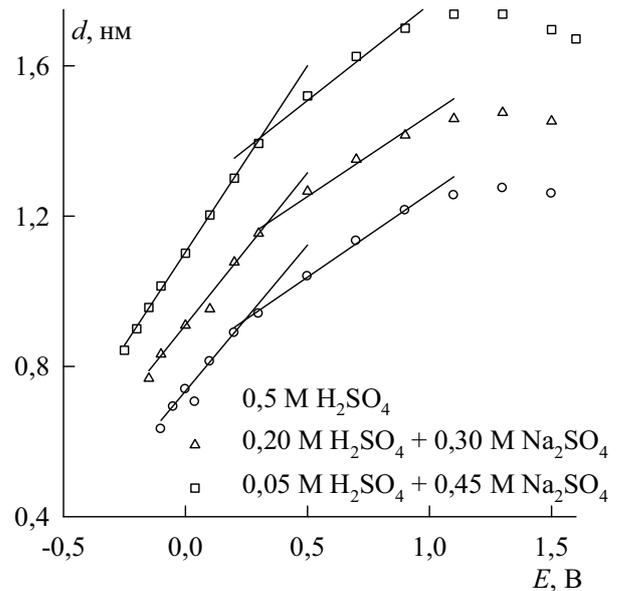


Рис. 8. Зависимость толщины оксидной пленки на Mn_5Si_3 -электроде от потенциала в сернокислом электролите

Таблица 1

Константы анодирования Mn_5Si_3 -электрода в сернокислом электролите

$C_{H_2SO_4}$, М	0,5	0,20	0,05
K_1 , нм/В	0,78	0,81	0,98
K_2 , нм/В	0,48	0,48	0,51

Удельное сопротивление ρ материала оксидной пленки на поверхности Mn_5Si_3 -электрода составляет $\rho \sim 10^{12}$ Ом·см. Величина ρ слабо зависит от кислотности электролита. Удельное сопротивление оксидной пленки на Mn_5Si_3 -электроде соответствует нижнему порогу зна-

чения удельного сопротивления диоксида кремния $\rho \approx (10^{12} - 10^{17})$ Ом·см [13], что связано с иными условиями его формирования и включением в состав SiO_2 оксидов марганца, повышающих его проводимость.

Перепассивация Mn_5Si_3 обусловлена окислением металлического компонента сплава, сопровождаемого частичным разрушением оксидной пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств.

Щелочной электролит

Анодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в растворах 0,5–3,0 М NaOH представлены на рис. 9.

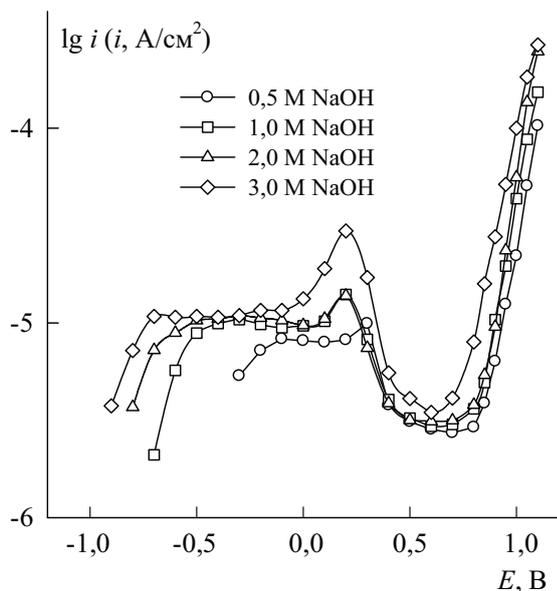


Рис. 9. Анодные потенциостатические кривые Mn_5Si_3 -электрода в растворах NaOH

При невысоких анодных поляризациях ($\Delta E \approx 0,2$ В) на $\lg i, E$ -кривых силицида регистрируется участок небольшого увеличения плотности тока с потенциалом, за которым следует протяженная область слабой зависимости i от E ; при $E > 0$ В на анодных кривых регистрируется рост плотности тока, а затем резкий спад, сменяющийся при $E > 0,7$ В повторным повышением i (рис. 9).

На анодной ветви ЦВА-кривой (рис. 10) при сканировании потенциала от $E_{кор}$ до потенциала реверса $E_{реверс} = 1,2$ В в первом цикле поляризации регистрируются два выраженных пика A_1 и A_2 , на катодной ветви при сканировании потенциала до $E = -1,25$ В – также два пика K_1 и K_2 . При переходе ко второму циклу поляризации амплитуда плотности тока в пиках A_1 и A_2 снижается, потенциалы пиков облагораживаются; дальнейшее увеличение номера цикла слабо влияет на амплитуду и положение пиков.

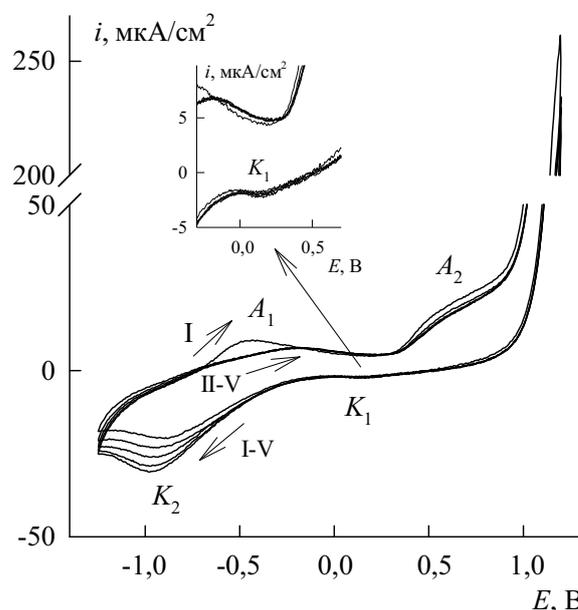


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы Mn_5Si_3 -электрода в 1,0 М NaOH.

Цифры у кривых – номера циклов поляризации

Снижение потенциала реверса до 0,75 В при регистрации ЦВА-кривой приводит к исчезновению пика K_1 , заметному уменьшению амплитуды пика K_2 и разблагораживанию потенциала этого пика. При поляризации Mn_5Si_3 -электрода до $E \approx 0,2$ В катодные пики на реверсивном ходе кривой не регистрируются. Из этого следует, что пики K_1 и K_2 характеризуют, в основном, процессы восстановления MnO_4^- -ионов и оксида MnO_2 соответственно. Замет-

ное увеличение катодного тока с ростом номера цикла поляризации может быть связано с восстановлением накапливающихся в растворе растворимых продуктов ионизации марганца, образующихся при потенциалах первого анодного пика ($Mn(II)$).

Повышение скорости развертки потенциала с 2 до 100 мВ/с при регистрации ЦВА-кривых вызывает увеличение плотности тока образования/восстановления при всех исследованных E (рис. 11). Независимо от ν амплитуда анодного пика A_2 выше амплитуды пика A_1 .

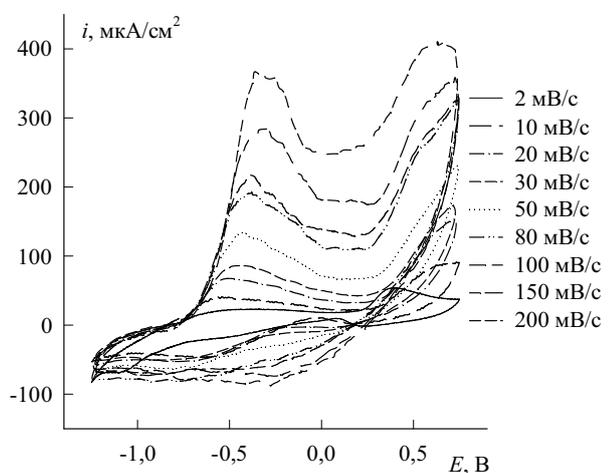


Рис. 11. Цикловольтамперограммы (1 цикл) при различной скорости развертки потенциала для Mn_3Si_3 -электрода в 1,0 М NaOH

Зависимость плотности тока при потенциале пика A_1 , который характеризует процесс образования $Mn(OH)_2$, от ν , выраженная в би-

логарифмических координатах, имеет наклон, равный 0,72 (рис. 12, табл. 2). Полученное значение зависимости $d \lg i_n / d \lg \nu$ является промежуточным для кинетических моделей одностадийных окислительно-восстановительных процессов. Экспериментально полученное значение $d \lg i_n / d \lg \nu$ может быть связано со смешанным контролем процесса роста пассивирующей пленки или с влиянием на процесс образования $Mn(OH)_2$ небольших количеств кремния, остающегося в поверхностном слое силицида, за счет его электрохимического растворения и включения в состав пленки SiO_2 . Зависимость потенциала первого анодного пика E_n от величины $\lg \nu$ также линейна: производная $dE_n / d \lg \nu$ составляет 0,18 (рис. 12, табл. 2). Влияние ν на E_n свидетельствует о том, что в ходе формирования $Mn(OH)_2$ стадия ионизации марганца не является строго равновесной.

Второй анодный пик и катодные пики при увеличении ν становятся слабо выраженными, что осложняет расчет величин $d \lg i_n / d \lg \nu$ и $dE_n / d \lg \nu$ для этих пиков. Тем не менее, можно отметить, что для процессов, соответствующих этим пикам, наблюдается зависимость потенциала пиков от ν , что указывает на неполную обратимость стадии переноса заряда.

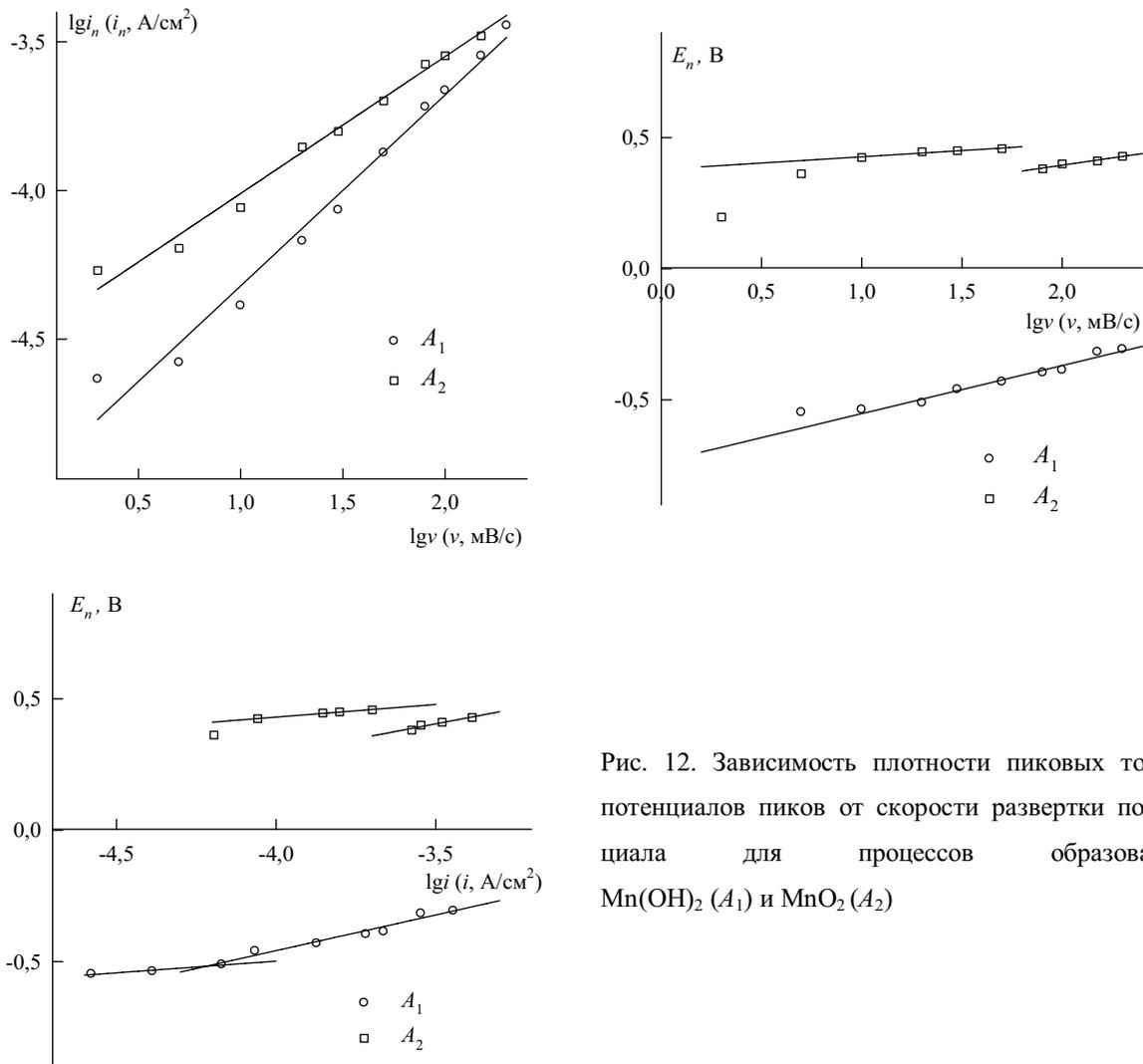


Рис. 12. Зависимость плотности пиковых токов, потенциалов пиков от скорости развертки потенциала для процессов образования $Mn(OH)_2$ (A_1) и MnO_2 (A_2)

Таблица 2

Значения критериальных параметров линейной вольтамперометрии для процессов образования $Mn(OH)_2$ (A_1) и MnO_2 (A_2)

Процесс	Скорость развертки потенциала	Параметр		
		$d\lg i_n/d\lg v$	$dE_n/d\lg v$	$dE_n/d\lg i_n$
$Mn \rightarrow Mn(OH)_2$	□ 50 мВ/с	0,72	0,18	0,09
	≥ 50 мВ/с			0,27
$Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2$	□ 50 мВ/с	0,46	0,05	0,18
	≥ 50 мВ/с			0,11

Табелевский наклон $\lg i, E$ -кривых Mn_5Si_3 -электрода при E выделения кислорода для растворов 0,5–3,0 М NaOH составляет 0,15–0,17 В, порядок реакции по OH^- -ионам равен 0,76, а зависимость потенциала электрода от концентрации раствора характеризуется величиной

0,12 В (рис. 13). В соответствии с кинетическими параметрами реакции выделения кислорода скорость процесса в данных условиях, по-видимому, определяется скоростью разряда ионов OH^- .

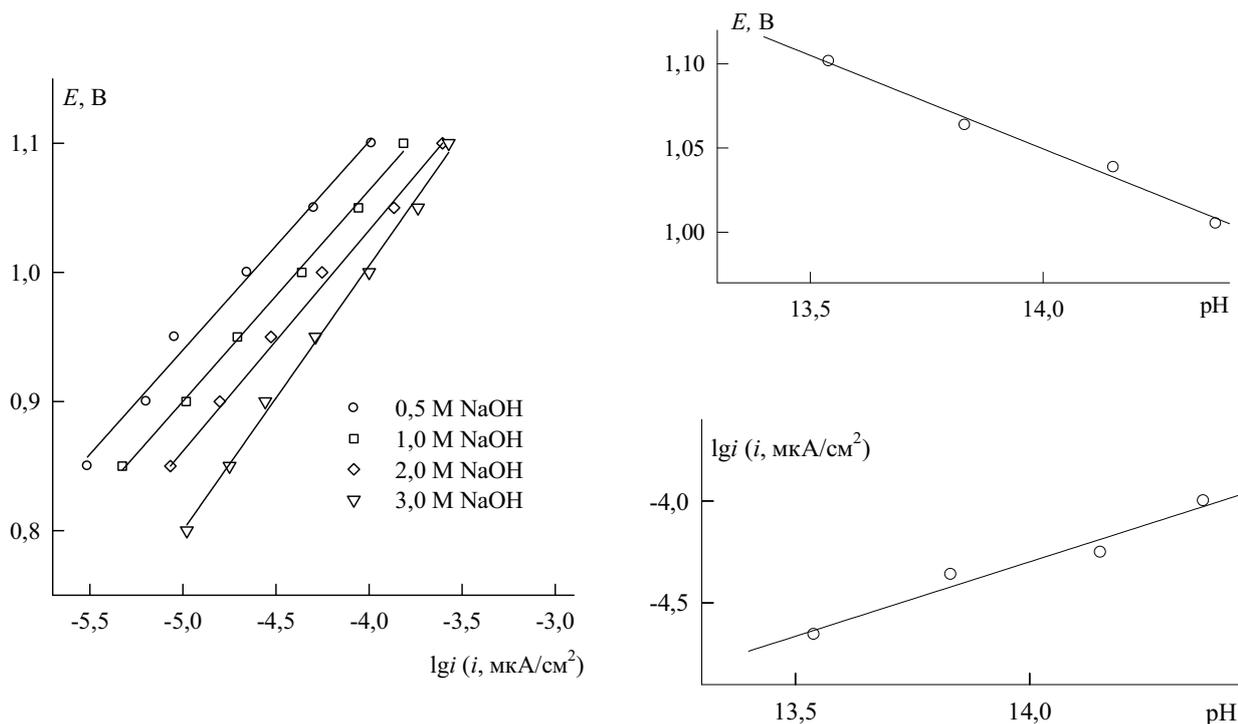


Рис. 13. Зависимость $E, lgi; E, pH; lgi, pH$ для Mn_5Si_3 -электрода в 0,5–3,0 М NaOH при потенциалах выделения кислорода

На основании результатов поляризационных измерений Mn_5Si_3 -электрода в щелочных растворах можно заключить, что электрохимическое поведение Mn_5Si_3 в щелочном электролите определяется преимущественно металлическим компонентом. Первый участок роста плотности тока с потенциалом на поляризационной кривой Mn_5Si_3 , по-видимому, обусловлен окислением Mn до $Mn(OH)_2$, анодный пик при потенциалах 0,2–0,3 В – окислением $Mn(OH)_2$ до MnO_2 , перепассивация – образованием MnO_4^- и выделением кислорода. В то же время некоторые результаты свидетельствуют о влиянии кремния на электрохимическое поведение силицида марганца. Последнее проявляется, например, в том, что анодная стойкость Mn_5Si_3 -электрода значительно превышает стойкость Mn-электрода [14], что может быть связано с большей прочностью свя-

зей Mn-Si по сравнению со связями Mn-Mn и Si-Si [2, 3].

Измерение дифференциальной емкости подтверждают результаты вольтамперометрии (рис. 14). Пониженные значения емкости силицида при потенциалах до $\sim -0,2$ В могут быть обусловлены присутствием на его поверхности пассивирующей пленки, которая формируется на поверхности электрода уже при потенциале коррозии. Задержка в изменении значений емкости с потенциалом при E от $-0,2$ до $0,2$ В и ее дальнейшее снижение связаны с окислением $Mn(OH)_2$ до MnO_2 . Рост C при повышении поляризации электрода в области $E > 0,6$ В обусловлен частичным удалением MnO_2 с поверхности в результате его окисления до MnO_4^- -ионов.

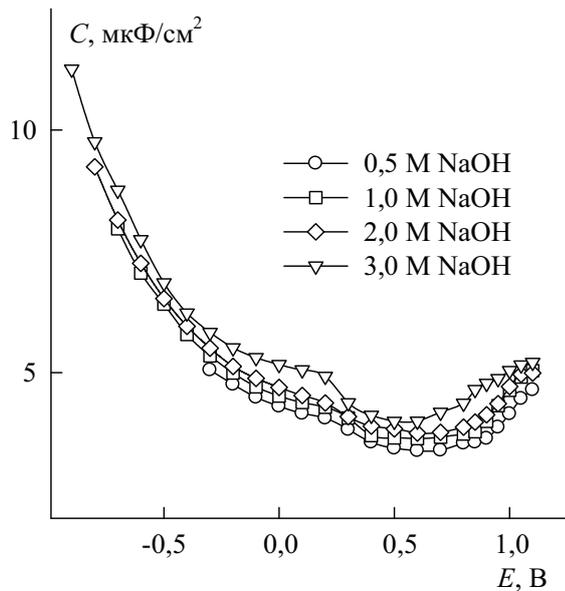


Рис. 14. Зависимость дифференциальной емкости Mn_5Si_3 -электрода от потенциала при частоте 10 кГц в растворах NaOH

Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в растворах 0,5–3,0 М NaOH (рис. 15) при потенциалах от E коррозии до $E \approx 0$ В представляют собой однотипные кривые, состоящие из емкостной полуокружности со смещенным центром при высоких частотах (ВЧ) и наклонной прямой при низких частотах (НЧ). С увеличением анодной поляризации при этих потенциалах импеданс монотонно повышается, несмотря на то, что в начале исследованной области ток возрастает с E . С ростом концентрации электролита диаметр ВЧ-полуокружности на спектрах импеданса уменьшается, наклон НЧ-прямой увеличивается.

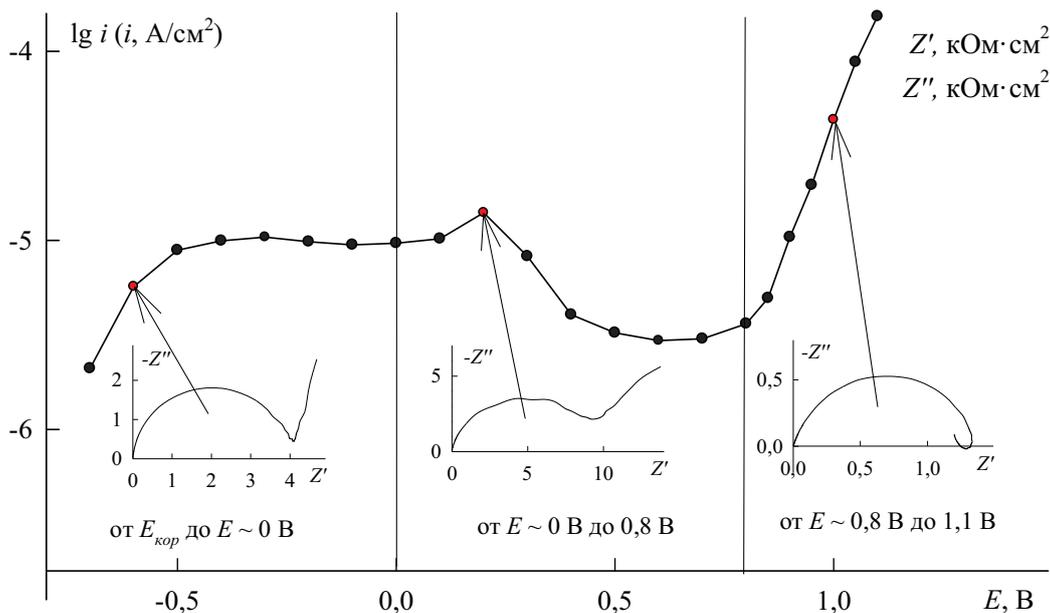


Рис. 15. Спектры импеданса Mn_5Si_3 -электрода в 1,0 М NaOH

При потенциалах от 0 В до 0,7 В (рис. 15) наклон НЧ-прямой на спектрах импеданса составляет $\sim 45^\circ$ и отвечает диффузионному импедансу. Формирование пассивирующей пленки может происходить на фазовой границе силицид/пленка или на границе пленка/электролит (согласно [15, 16] рост и разру-

шение пассивирующих пленок осуществляется на фазовых границах). С учетом диффузионного импеданса можно предположить, что превращение $Mn(OH)_2 \rightarrow MnO_2$ происходит на границе силицид/пленка, а диффузионный элемент обусловлен внедрением OH^- -ионов в поверхностную пассивирующую пленку гид-

роксида марганца (II) и описывает их диффузию к границе силицид/пленка.

В области потенциалов от 0,8 до 0,9 В (рис. 15) НЧ-прямая на графиках импеданса исчезает, спектр импеданса представляет полуокружность со смещенным центром. При $E > 0,9$ В на спектрах импеданса дополнительно к ВЧ-полуокружности в НЧ-области регистрируются одна индуктивная и одна емкостная полуокружности. Наличие не менее трех постоянных времени указывает на многостадийность протекания реакции выделения кислорода.

Для описания спектров импеданса Mn_5Si_3 -электрода в щелочном электролите были ис-

пользованы эквивалентные схемы, представленные на рис. 16, где R_s – сопротивление раствора; R_1 – сопротивление переноса заряда; CPE_1 – элемент постоянной фазы, моделирующий двойнослойную емкость на границе пленка/раствор; CPE_2 – элемент постоянной фазы, моделирующий емкость нового формирующегося слоя; Z_d – диффузионный импеданс по массопереносу ОН-ионов в пленке; R_2 и C_1 – сопротивление и емкость, которые описывают адсорбцию интермедиата на поверхности силицида; R_3 и L_1 – сопротивление и индуктивность, связанные с изменением степени заполнения поверхности интермедиатом.

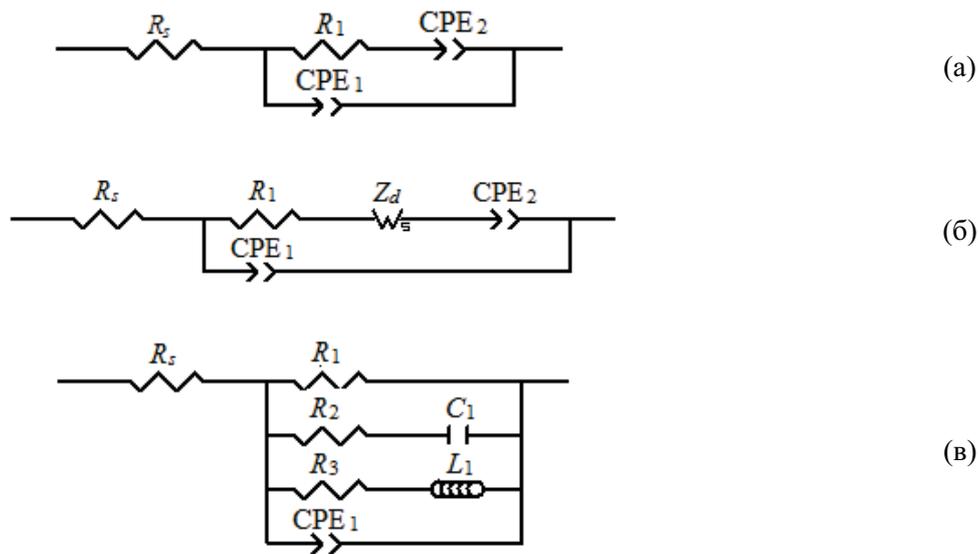


Рис. 16. Эквивалентные электрические схемы для Mn_5Si_3 -электрода в щелочных растворах в диапазоне потенциалов: (а) – от $E_{кор}$ до $E \approx 0$ В, (б) – от $E \approx 0$ В до $E \approx 0,8$ В, (в) – при $E > 0,8$ В

Вид спектров импеданса на рис. 16 при потенциалах от E коррозии до $E \approx 0$ В отвечает пассивному состоянию электрода [17]. ВЧ-полуокружность описывает перенос заряда при фиксированной толщине пассивирующей пленки; НЧ-прямая соответствует наличию емкости, которая описывает накопление вещества в пленке.

По НЧ-прямой были оценены величины производной $d\delta/dE$ для Mn_5Si_3 -электрода в растворах 0,5–3,0 М NaOH при различных E (табл. 3). В области формирования $Mn(OH)_2$ производная $d\delta/dE$ варьирует в диапазоне 2,1–17,5 нм/В (при расчете использовали $\rho = 3,26$ г/см³ для $Mn(OH)_2$ [18]) при разных значениях E и различной концентрации электролита.

Значения производной $d\delta/dE$, нм/В

E , В \ C_{NaOH} , М	0,5	1,0	2,0	3,0
-0,9	–	–	–	8,3
-0,8	–	–	15,5	7,5
-0,7	–	17,5	11,9	6,7
-0,6	–	15,6	10,2	5,7
-0,5	–	16,2	10,4	4,2
-0,4	–	14,7	8,4	2,9
-0,3	16,3	10,1	6,5	4,2
-0,2	7,3	4,7	3,7	2,9
-0,1	2,9	2,2	2,4	2,1

С увеличением поляризации электрода и с повышением концентрации электролита производная $d\delta/dE$ уменьшается (табл. 3). Несмотря на заметное снижение величины $d\delta/dE$ в растворах с более высокой концентрацией NaOH плотность тока на Mn_5Si_3 в этих растворах оказывается не намного выше (рис. 9). Последнее, по-видимому, означает, что в концентрированных растворах щелочи пассивирующая пленка на Mn_5Si_3 -электроде обладает более высокими барьерными свойствами, чем в разбавленных растворах. Для MnSi -электрода [11] отмечаются те же закономерности изменения величины $d\delta/dE$ с потенциалом и pH электролита. Менее высокая скорость изменения толщины пассивирующей пленки с потенциалом на MnSi [11] по сравнению с Mn_5Si_3 , вероятно, связана с более высоким содержанием марганца в последнем.

Выводы

1) Анодное поведение силицида марганца (Mn_5Si_3) в растворе серной кислоты в области потенциалов от E коррозии до E перепассивации включительно определяется поверхностной химически стойкой в кислых средах оксидной пленкой. Основу пленки составляет

SiO_2 с небольшим содержанием оксидов марганца (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2).

2) Формирование пассивной пленки на Mn_5Si_3 в растворах серной кислоты осуществляется по линейному закону: константы анодирования составляют 0,78–0,98 и 0,48–0,51 нм/В для интервалов потенциалов -0,1–0,3 В и 0,5–0,9 В соответственно. Толщина оксидной пленки на силициде при этих значениях E варьирует в диапазоне 0,5–1,7 нм.

3) В щелочном электролите в области потенциалов от E коррозии до E выделения кислорода Mn_5Si_3 находится в пассивном состоянии. В первой пассивной области пассивация Mn_5Si_3 достигается за счет образования на его поверхности $\text{Mn}(\text{OH})_2$, во второй пассивной области – за счет MnO_2 . Влияние кремния, химически и электрохимически растворяющегося из поверхностного слоя, сводится к потреблению части количества электричества на окисление и возможному включению продуктов его окисления в состав пассивирующих пленок.

4) Рост пассивирующей пленки MnO_2 на силициде протекает с диффузионным контролем по массопереносу внедрившихся OH^-

ионов в поверхностную пассивирующую пленку $Mn(OH)_2$ к границе силицид/пленка.

5) Процесс выделения кислорода на Mn_5Si_3 -электроде в щелочном электролите обнаруживает кинетические закономерности, характерные для Mn-электрода. Величины dE/dI_{gi} , $dI_{gi}/d\varphi_H$, $dE/d\varphi_H$ в 0,5–3,0 М NaOH составляют соответственно 0,15–0,17 В, 0,76 и -0,12 В.

Библиографический список

1. Агладзе Р.И. Коррозия марганца и его сплавов // Труды третьего международного конгресса по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. Т. 1. С. 244–256.
2. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. 272 с.
3. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 582 с.
4. Borisenko V.E. Semiconducting silicides. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. P. 349.
5. Князева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И., Кожевников В.Б. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 4. С. 603–616.
6. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2009. 269 с.
7. Зубова Е.Н., Шеин А.Б. Электрохимическое поведение силицидов марганца в растворе серной кислоты // Защита металлов. 2005. Т. 41, № 3. С. 258–266.
8. Окунева Т.Г., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодные процессы на Mn_5Si_3 -электроде в кислых средах // Конденсированные среды и межфазные границы, 2016. Т.18, № 3. С.383–393.
9. Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Импеданс анодных процессов на Mn_5Si_3 -электроде в серноокислом фторидсодержащем электролите // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Вып.3 (19). С. 250–259.
10. Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодные процессы на Mn_5Si_3 -электроде в щелочном электролите // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21, № 1. С. 126–134.
11. Полковников И.С., Шайдуллина А.Р., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодные процессы на моносилициде марганца в растворах гидроксида натрия // Вестник Пермского университета. Серия Химия. Т. 8, № 3. С.325–341.
12. Дубровский Л.А., Мельник В.Г., Одынец Л.Л. Анодное окисление кремния в чистой воде // ЖФХ. 1962. Т. 36, № 10. С. 2199–2204.
13. Никифорова-Денисова С.Н., Любушкин Е.Н. Термические процессы. М.: Высш. шк., 1989. 96 с.
14. Электрохимия марганца / под ред. Р.И. Агладзе. Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1957. Т. 1. 518 с.
15. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные окисные пленки. Л.: Наука, 1990. 200с.
16. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.
17. Keddam M., Lizee J.-F., Pallotta C. and Takenouti H. Electrochemical behavior of passive iron in acid medium//

Electrochemical science and technology. 1984.
Vol. 131. P. 2016–2024.

18. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.

References

1. Agladze, R.I. (1968), "Corrosion of manganese and its alloys", *Trudy tret'ego mezhdunarodnogo kongressa po korrozii metallov*, vol. 1, pp. 244–256. (In Russ.).
2. Samsonov, G.V., Dvorina, L.A. and Rud', B.M. (1979), *Silitsidy* [Silicides], Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russ.).
3. Gel'd, P.V. and Sidorenko, F.A. (1981), *Silitsidy perekhodnykh metallov chetvertogo perioda* [Silicides of transition metals of the fourth period], Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russ.).
4. Borisenko, V.E. (2000), *Semiconducting silicides*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.
5. Knyazheva, V.M., Babich, S.G., Koloty'rkin, V.I. and Kozhevnikov, V.B. (1991), "Metalloids of the transitional metals - a new class of corrosion resistant materials and the protective coating", *Zashhita metallov*, vol. 27, no. 4, pp. 603–616. (In Russ.).
6. Shein, A.B. (2009), *Elektrokhimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of transition metal silicides and germanides], Perm. gos. un-t., Perm', Russia. (In Russ.).
7. Zubova, E.N., Shein, A.B. (2005), "Electrochemical behavior of manganese silicides in sulfuric acid solution", *Zashhita metallov*, vol. 41, no. 3, pp. 258–266. (In Russ.).
8. Okuneva, T.G., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2016), "Anodic processes on the Mn_5Si_3 -electrode in acidic solutions", *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, vol. 18, no. 3, pp. 383–393. (In Russ.).
9. Polkovnikov, I.S., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2017), "Impedance of anodic processes on Mn_5Si_3 -electrode in fluoride-containing sulphate electrolyte", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 3 (19), pp. 250–259. (In Russ.).
10. Polkovnikov, I.S., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2019), "Anodic processes on Mn_5Si_3 -electrode in alkaline electrolyte", *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, vol. 21, no. 1, pp. 126–134. (In Russ.).
11. Polkovnikov, I.S., Shaydullina, A.R., Panteleeva, V.V., Shein, A.B. (2018), "Anodic processes on manganese monosilicide in sodium hydroxide solutions", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no. 3 (31), pp. 325–341. (In Russ.).
12. Dubrovskii, L.A., Mel'nik, V.G., Odynets, L.L. (1962), "Anodic oxidation of silicon in pure water", *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, no. 10, pp. 2199–2204. (In Russ.).
13. Nikiforova-Denisova, S.N., Lyubushkin, E.N. (1989), *Termicheskie protsessy* [Thermal processes], Vysshaya shkola, Moscow, Russia. (In Russ.).
14. Agladze, R.I. (ed.) (1957), *Elektrokhimiya margantsa* [Manganese electrochemistry], Izd. AN GruzSSR, Tbilisi, GruzSSR. (In Russ.).
15. Odynets, L.L. and Orlov, V.M. (1990), *Anodnye oksidnye plenki* [Anodic oxide layers], Nauka, Leningrad, Russia. (In Russ.).
16. Popov, Yu.A. (1995), *Teoriya vzaimodeistviya metallov i splavov s korrozionno-aktivnoi sredoi* [Theory of the interaction of metals and al-

loys with a corrosive environment], Nauka, Moscow, Russia. (In Russ.).

17. Keddam, M., Lizee, J.-F., Pallotta, C. and Takenouti, H. (1984), "Electrochemical behavior of passive iron in acid medium",

Electrochemical science and technology, vol.131, pp. 2016-2024.

18. Rabinovich, V.A., Khavin, Z.Ya. (1978), *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Brief Chemical Reference], Khimiya, Moscow, Russia. (In Russ.).

Об авторах

About the authors

Полковников Игорь Сергеевич,
магистр, кафедра физической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Polkovnikov Igor Sergeevich,
master, Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.

Пантелеева Виктория Вячеславовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
vikpant@mail.ru

Panteleeva Viktoriya Vyacheslavovna,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
vikpant@mail.ru

Шеин Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

Shein Anatoly Borisovich,
doctor of chemistry, professor, head of the Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
ashein@psu.ru

Информация для цитирования

Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Анодное растворение и пассивация Mn_5Si_3 -электрода в кислых и щелочных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 250–265. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-250-265.

Polkovnikov I.S., Panteleeva V.V., Shein A.B. Anodnoe rastvorenie i passivatsiia Mn_5Si_3 -elektroda v kislykh i shchelochnykh sredakh [Anodic dissolution and passivation of Mn_5Si_3 electrode in acidic and alkaline media] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 250–265 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-250-265.

УДК 547.883:544.6.018.2:544.632

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-266-278

С.Г. Кострюков, Е.В. Крайнов, А.Ш. Козлов, О.Ю. Черняева

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева,
Саранск, россия

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ВЕРДАЗИЛЬНОГО БИРАДИКАЛА

Получен редокс-активный полимер на основе вердазильного бирадикала – 4,4'-бис(3-(4'-гидроксифенил)-5-фенилвердазил-1)-1,1'-бифенила и 2,4-толуилنديизоцианата. Вердазильный радикал, являясь двухатомным фенолом, легко реагирует с толуендиизоцианатом с образованием полиуретана. Наличие уретановых связей в молекуле полимера подтверждено с помощью ИК, а присутствие радикальных центров с помощью ЭПР-спектроскопии. Методом циклической вольтамперометрии показана способность полимера претерпевать обратимые окислительно-восстановительные переходы.

Ключевые слова: вердазил; стабильный радикал; толуилنديизоцианат; формазан; полиуретан; ЭПР-спектроскопия; циклическая вольтамерометрия

S.G. Kostryukov, E.V. Kraynov, A.Sh. Kozlov, O.Yu. Chernyaeva

National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

SYNTHESIS OF REDOX-ACTIVE POLYMER BASED VERDASIL BIRADICAL

A redox-active polymer based on a verdazyl biradical - 4,4'-bis(3-(4'-hydroxyphenyl)-5-phenylverdazyl-1)-1,1'-biphenyl and 2,4-toluene diisocyanate was obtained. Verdazyl radical, being a diatomic phenol, easily reacts with toluene diisocyanate to form polyurethane. The presence of urethane bonds in the polymer molecule was confirmed by IR, and the presence of radical centers by EPR spectroscopy. The cyclic voltammetry method showed the ability of a polymer to undergo reversible redox transitions.

Keywords: verdazyl; stable radical; toluene diisocyanate; formazan; polyurethane; EPR spectroscopy; cyclic voltammetry.

Введение

Полностью органические аккумуляторы (ОА) представляют собой относительно новый тип химического источника тока, первый вариант которого был впервые предложен в 2005 г. [1]. Этот тип аккумуляторов, как правило, не доступен для потребителя, однако их развитие приближается к практическому использованию [2]. Стоит отметить, что ОА потенциально более экологичны, чем обычные аккумуляторы на основе металлов, потому что в них используются органические радикальные полимеры, а не металлы, которые представляют для окружающей среды значительную экологическую опасность. ОА считаются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам. Функциональные прототипы батареи на основе ОА были исследованы и разработаны различными исследовательскими группами и корпорациями, включая японскую корпорацию NEC [1]. Органические радикальные полимеры, используемые в ОА, являются примерами стабильных радикалов, которые стабилизируются стерическими или резонансными эффектами [3]. Например, наиболее доступный и распространенный нитроксильный радикал – 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидон-1-оксил (ТЕМРО) – представляет собой наиболее изученную субъединицу, используемую в ОА [4]. Данное соединение представляет собой стабильный нитроксильный радикал, стабилизированный за счет делокализации неспаренного электрона и стерических за-

труднений в их молекуле. На основе ТЕМРО получены радикальные полимерные системы, например поли(2,2,6,6-тетраметилпиперидилоксил-4-илметакрилата) (РТМА) [5]. ОА на основе РТМА имеют плотность заряда, немного превышающую плотность обычных ионно-литиевых батарей, что теоретически позволяет ОА обеспечить большую зарядку, чем литий-ионная батарея одинакового размера и веса [2]. Текущие исследования ОА ориентированы в основном на гибридные органические-литий-ионные батареи, поскольку органические радикальные полимеры с соответствующими электрическими свойствами для анода трудно синтезировать [5]. В радикальных полимерных батареях для создания электрохимического потенциала используется окислительно-восстановительная реакция органического радикала. Наиболее изученным объектом для такой окислительно-восстановительной реакции являются нитроксильные радикалы, которые могут быть окислены до катиона оксоаммония или восстановлены до аниона гидроксиламина [6]. Положительный электрод для создания электрохимического потенциала использует окислительно-восстановительную пару нитроксида/катион оксоаммония, то есть когда аккумулятор разряжается, радикал нитроксида окисляется до катиона оксоаммония, а когда аккумулятор заряжается, катион оксоаммония восстанавливается обратно в нитроксид. Окислительно-восстановительные потенциалы для нитроксида ТЕМРО имеют значения потенци-

ала окисления +0,87 В. Положительный электрод часто изготавливают в виде геля из твердых органических радикалов и графита, пронизанных электролитами [7]. Графит смешивается с полимером для увеличения проводимости [3]. Отрицательный электрод для создания электрохимического потенциала использует окислительно-восстановительную пару нитроксид/гидроксиламин-анион, то есть когда разряд разряда батареи радикал нитроксида восстанавливается до аниона гидроксиламина, а когда аккумулятор заряжается, анион гидроксиламина окисляется обратно в нитроксид. Эта полуреакция имеет окислительный потенциал -0,11 В. Поскольку данная полуреакция не является обратимой, как полуреакция на положительном



Вердазильные радикалы являются единственным семейством нейтральных радикалов, стабильность которых конкурирует со стабильностью известных нитроксильных радикалов. Благоприятными свойствами вердазилов является отсутствие склонности к димеризации, а также воздухо- и водостойкость [13]. Основными направлениями исследования вердазилов до недавнего времени были их магнитные свойства [14] и координационная химия [15]. В то же время окислительно-восстановительные свойства радикалов

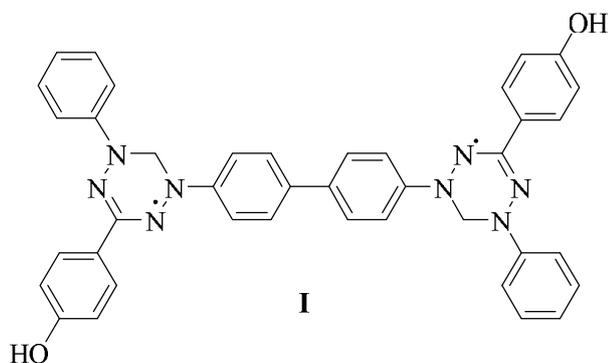
электроде, несколько исследовательских групп отказались от использования чистых батарей с органическими радикалами и вместо этого исследовали гибридные металл/органические батареи, которые обычно состоят из радикального полимерного катода и анода, применяемого в литий-ионных батареях [8–10].

Результаты и обсуждение

Вердазильные (тетразинильные) радикалы, получение которых впервые было описано Куном и Тришманом [11], относятся к «электроноамфотерным» [12], т.е. способным как окисляться, так и восстанавливаться, образуя при этом стабильные катионы и анионы.

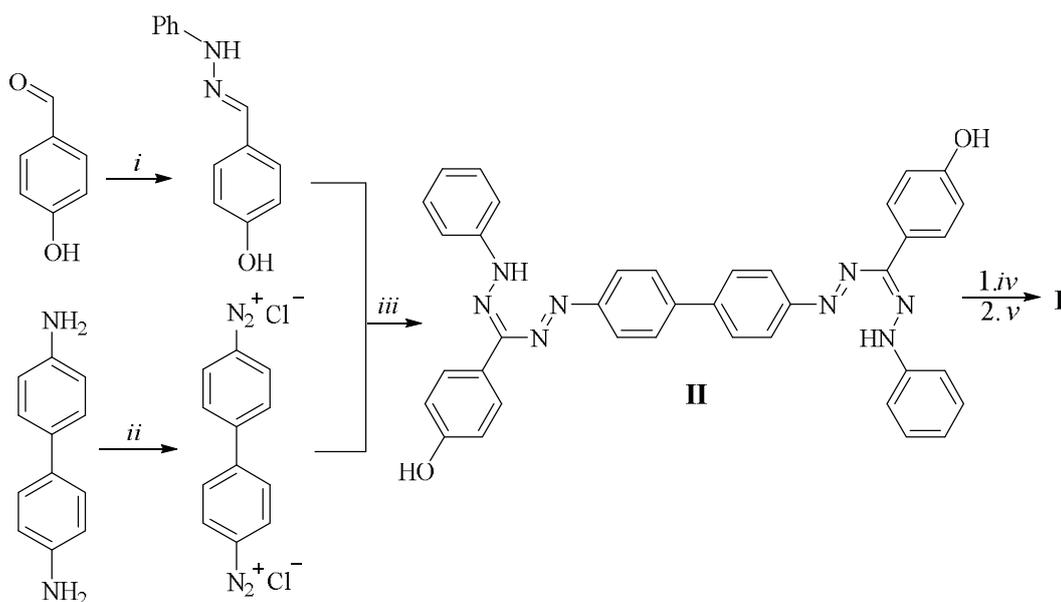
данного типа исследовались значительно меньше. Так, в работе [16] представлены электрохимические исследования ряда вердазильных радикалов с целью корреляции окислительно-восстановительных свойств с молекулярной структурой. В работе [17] исследована симметричная целлюлозноорганическая неводная окислительно-восстановительная батарея проточного типа с использованием 3-фенил-1,5-ди-*n*-толилвердазила в качестве единственного материала для хранения заряда.

В настоящей работе мы приводим данные по синтезу вердазильного бирадикала **I**, перспективного компонента для получения электроактивного полимерного материала для «полностью» органического аккумулятора.



Радикал **I** получали по классической схеме исходя из фенолгидразона 4-гидроксибензальдегида, через стадию образования формазана **II**. Формазан **II** был синтезирован по реакции гидразона с 4,4'-бифенилбис(дiazоний) дихлоридом, полученным из бензидина. Циклизацию соединения **II** осуществляли действием формальдегида в присутствии KHSO_4 с последующей обработкой раствором NaOH и пропусканием воздуха через реакционную смесь (схема 1).

Схема 1



Реагенты и условия: *i.* PhNHNH_2 , EtOH , AcONa , 20°C ; *ii.* NaNO_2 , HCl , 0°C ; *iii.* DMFA , Py , $0-25^\circ\text{C}$; *iv.* CH_2O , KHSO_4 , $\text{DMFA-H}_2\text{O}$, 20°C ; *v.* NaOH , O_2 , 20°C .

Данный способ получения вердазилов широко применяется, хотя и с некоторыми ограничениями, например, при наличии сильных электроноакцепторных заместителей выходы формазанов обычно низкие [16]. В работе [18] на примере синтеза 1,5-

дифенил-3-арилвердазилов было показано, что выходы формазанов увеличиваются при использовании в качестве растворителя системы ДМФА-пиридин.

Строение формазанов **II** подтверждено ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрами. Вердазиль-

ный радикал **I** охарактеризован с использованием ИК-, УФ-, ЭПР- и масс-спектрологии. Соединение **I** представляет собой мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета. В ИК-спектре присутствует полоса колебаний в области ~1150-1160 нм, характерная для вердазильных радикалов. Бензольный раствор радикала **I** дает устойчивый во времени типичный для вердазилов спектр ЭПР, содержащий 9 широких линий с отношением интенсивности 1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1, вызванным взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя спектрально эквивалентными атомами азота тетразинового кольца (рис. 1). Несмотря на то, что существуют две химически неэквивалентные пары атомов азота [N (1), N (5) и N (2), N (4)], константы сверхтонкого взаимодействия имеют близкие значения, равные примерно 5,6 Гц.

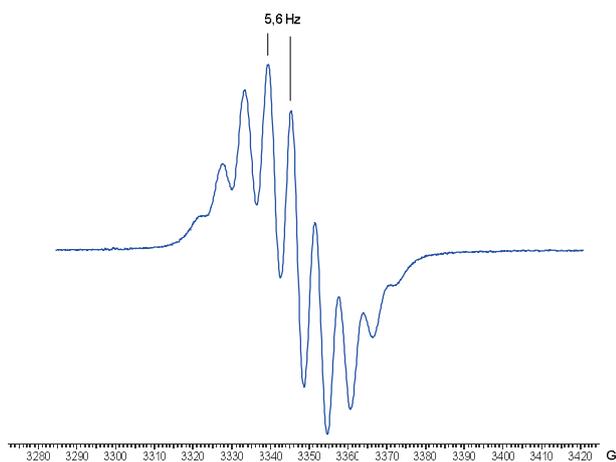


Рис. 1. ЭПР-спектр вердазильного радикала **I**.

Электрохимические свойства радикала **I** были исследованы методом циклической вольтамперометрии в растворе ацетонитрила с использованием в качестве фонового электролита тетрафторбората тетрабутиламмония $(\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный (СУ) электрод, вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравнения — стандартный хлоридсеребряный электрод ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$). Известно, что соединение **I** в условиях электрохимического эксперимента подвергается обратимым процессам окисления и восстановления. Потенциал окисления вердазила **I** составляет 0,40 В, а потенциал восстановления -0,75 В. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) вердазила **I** приведена на рис. 2.

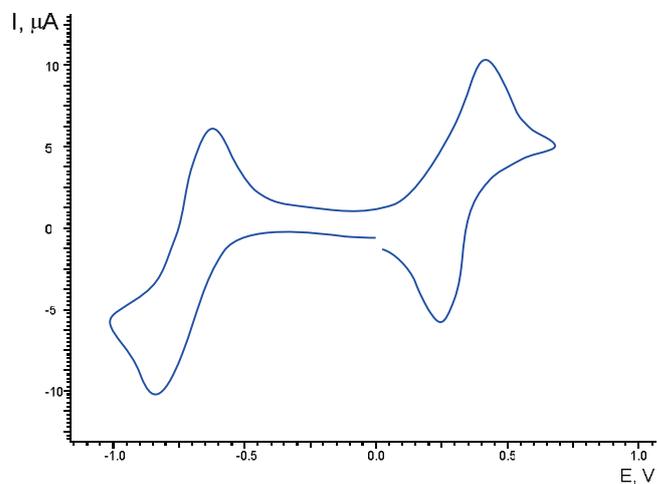
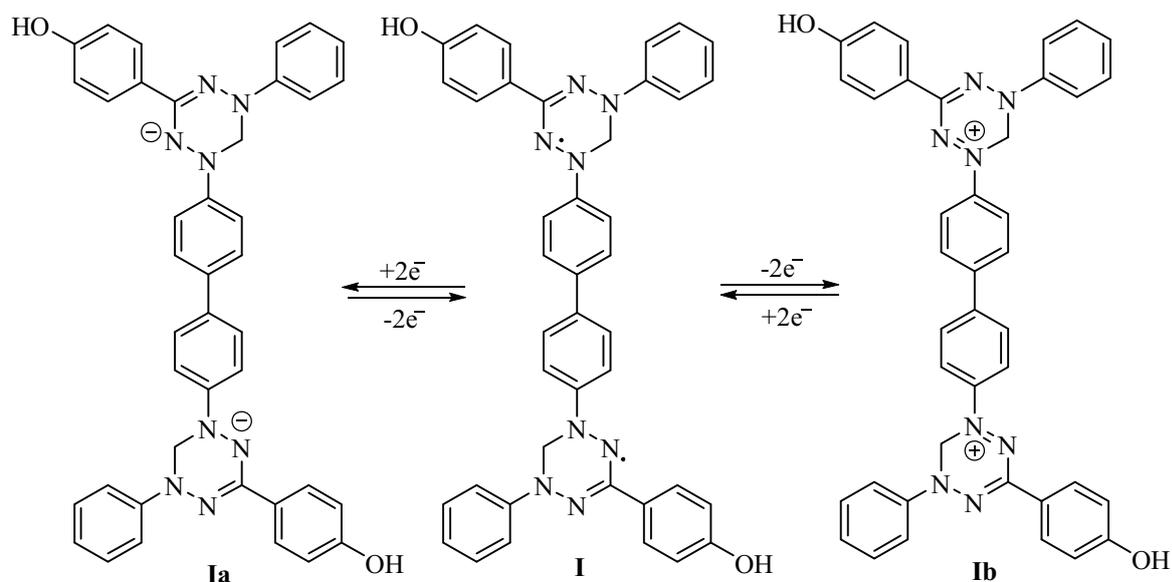
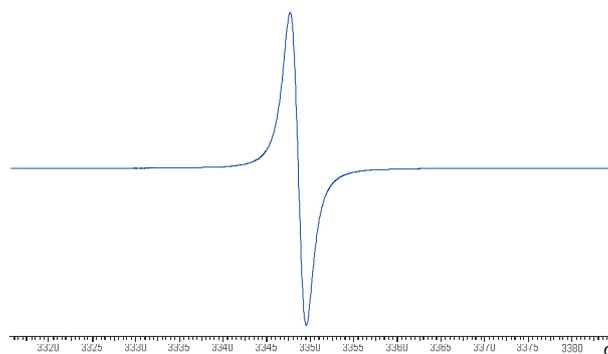


Рис. 2. ЦВА-соединения **I**.

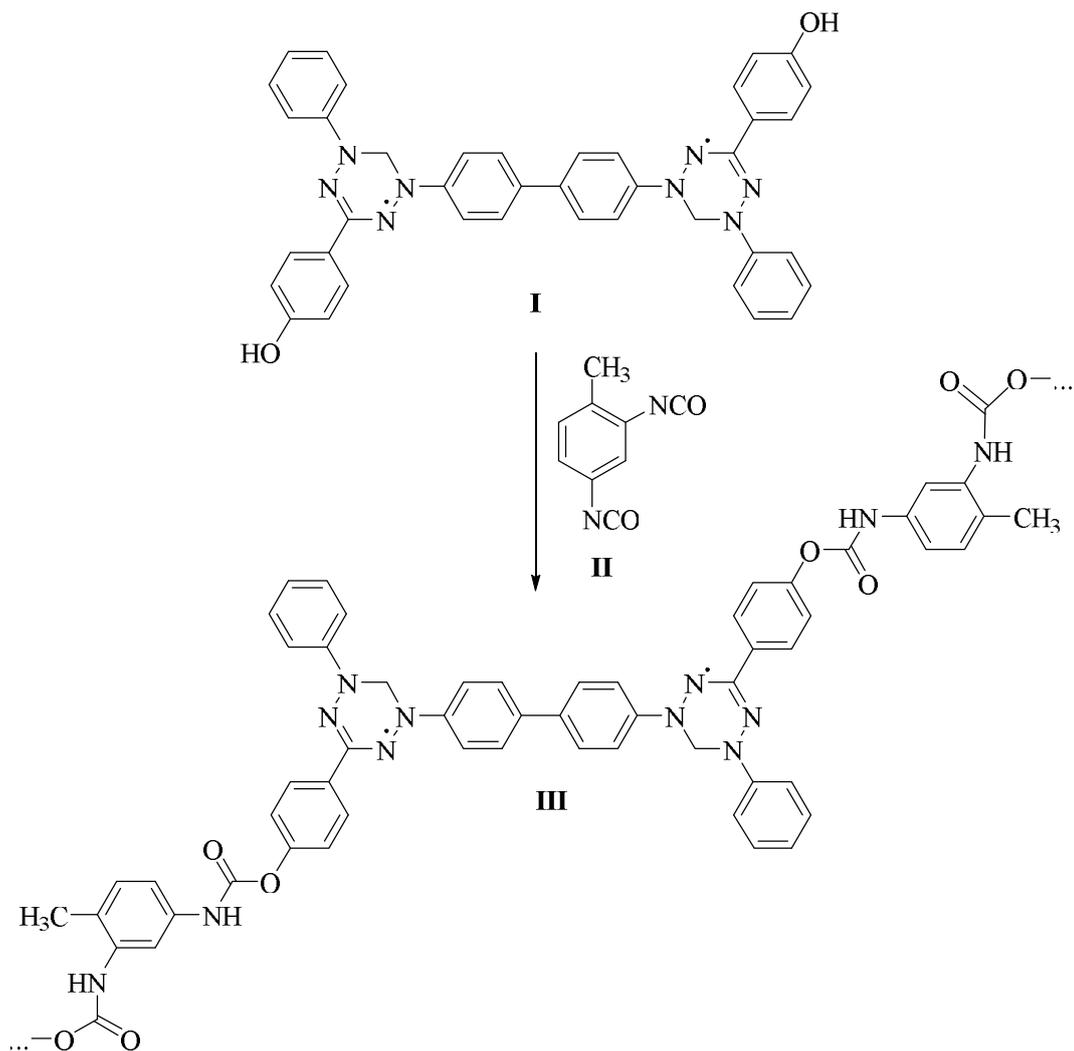
Пик восстановления отвечает процессу перехода бирадикала **I** в дианион **Ia**, а пик окисления — переходу в дикатион **Ib**.



На основе соединения **I**, толуилен-2,4-диизоцианата **II** и мелкодисперсного углерода Vulcan XC-72 был изготовлен полимерный электрод. Поскольку вердазильный радикал **I** имеет в своем составе OH-группы, то при взаимодействии с изоцианатом **II** образуется полиуретан. Наличие полиуретановых связей в полимере подтверждается ИК-спектроскопией. Так, в ИК-спектре полученного полимера присутствуют следующие полосы поглощения уретанового фрагмента: 1645 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) и 1460 см^{-1} ($\text{C}-\text{N}$). Наличие в структуре полимера **III** радикальных центров подтверждается ЭПР-спектроскопией, причем вид сигнала ЭПР в целом по основным параметрам похож на сигнал ЭПР исходного вердазильного радикала **I** (рис. 3).

Рис. 3. ЭПР-спектр полимера **III**

Полимеризацию проводили с использованием растворов радикала **I** и изоцианата **II** в сухом CH_2Cl_2 с добавлением мелкодисперсного углерода Vulcan XC-72 (для электропроводности полимера) и каталитических количеств триэтиламина. Растворы реагентов тщательно перемешивали и заливали в форму, в которую помещали медную проволоку, используемую в дальнейшем в качестве контакта для подключения потенциостата. Реакционную смесь оставляли испаряться при комнатной температуре. Ниже приведена реакция поликонденсации вердазила **I** с изоцианатом **II** (схема 2).



Электрохимические свойства полимерного электрода исследовали методом циклической вольтамперометрии в растворе ацетонитрила (0.1 М фонового электролита $(\text{Bu}_4\text{N})\text{BF}_4$) с использованием потенциостата Gamry (Канада), в электрохимической ячейке объемом 5 мл. В качестве рабочего электрода использовался приготовленный нами полимерный электрод площадью (S) 1.25 cm^2 . Электрод тщательно промыли ацетонитрилом перед измерениями. Вспомогательным электродом выступал платиновый, а электродом сравне-

ния — стандартный хлоридсеребряный электрод ($E^0 = 0.33 \text{ В}$ в CH_3CN vs Fc/Fc^+ [16]). Все растворы были полностью деаэрированы путем продувания через них аргона. На рис. 3 приведена циклическая вольтамперограмма, полученная с использованием полимерного электрода.

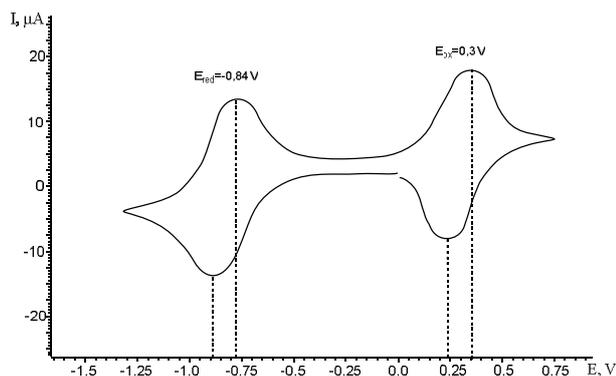


Рис. 3. ЦВА полимера III

Как видно из рис. 3, процесс окисления происходит при 0.3 В, а катодный процесс при -0.84 В, таким образом, значение «электрохимической щели» – величина E между анодным и катодным пиком – составляет 1,14 В.

Важно отметить, что при повторном сканировании потенциала (50 циклов) для всех электродов ток в пике для всех соединений не уменьшался. Постоянное значение тока в пике указывает на стабильность электродов в процессе электрохимических реакций и отсутствие процесса вымывания соединений с поверхности электрода. Следует отметить, что для создания эффективных энергопреобразующих систем, передача электрона от электрода на редокс-активные центры, расположенные на поверхности электрода, должна быть достаточно быстрой и не ограничиваться скоростью переноса электронов между окислительно-восстановительными центрами [19]. В противном случае мы получим неэффективную систему. Для всех иммобилизованных соединений была найдена линейная зависимость $\log I_p$ vs $\log v$ с наклоном, близким к 1, что характерно для систем, в

которых лимитирующей стадией является перенос электрона от поверхности электрода на редокс-центры, а не перенос заряда между окислительно-восстановительными центрами.

Исследование влияния на электрохимические свойства полимера III, добавления различных количеств углерода Vulcan XC-72 показало, что наиболее оптимальным является количество 15 % по массе.

Выводы

Впервые получен бирадикал вердазильного типа – 4,4'-бис(3-(4'-гидроксифенил)-5-фенилвердазил-1)-1,1'-бифенила, на основе которого, реакцией с толуилндиизоцианатом, получен электроактивный полимер. Полимер демонстрирует полностью обратимые процессы окисления и восстановления: потенциал окисления находится в диапазоне около 0.30 В, а потенциал восстановления около -0.84 В и обладает большим значением «электрохимической щели» 1.14 В ($E = |E_{ox} - E_{red}|$), высокой скоростью обмена электронами, что делает его перспективным материалом для органических аккумуляторов.

Экспериментальная часть

Растворители перед использованием высушивали и перегоняли. ИК-спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений были сняты на спектрометре JNM-ECX400 фирмы Jeol (400,1 и 100,6 МГц соответ-

ственно) для растворов веществ в ДМСО-d₆. Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюенты – бензол; метилен хлористый – этилацетат (2:1), проявление в иодной камере. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L40/100 м; элюент – бензол. Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler Toledo, Швейцария). Масс-спектры получены с помощью электронной ионизации (70 эВ) на спектрометре ThermoScientific ISQ LT (США) в режиме положительной ионизации. Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 в ацетонитриле, ЭПР-спектры – с помощью ЭПР-спектрометра ESP 70 – 03 XD/2 для раствора в бензоле. Электрохимические данные были получены методом циклической вольтаметрии в растворе ацетонитрила (0.1 М фонового электролита (Bu₄N)BF₄) с использованием потенциостата Gamry (Канада), в электрохимической ячейке объемом 5 мл.

Фенилгидразон 4-гидроксибензальдегида [20]. К раствору 4,34 г (0,03 моль) солянокислого фенилгидразина и 2,46 г безводного ацетата натрия в 70 мл воды добавили при постоянном перемешивании небольшими порциями раствор 2,44 г (0,02 моль) 4-гидроксибензальдегида в 25 мл диоксана. По окончании прибавления реакционную смесь перемешивали при

комнатной температуре ~60 мин. Выпавший осадок отфильтровали и промыли на фильтре водой. Сушили на воздухе. Т. пл. 167–168 °С (этанол).

1,1'-([1,1'-Бифенил]-4,4'-диил)бис(3-(4-гидроксифенил)-5-фенилформазан) II. Раствор 2,12 г 0.01 моль фенилгидразона 4-гидроксибензальдегида в смеси 5 мл пиридина и 10 мл N,N-диметилформаида охладили до –10–5 °С. Отдельно готовили diaзониевую соль бензидина: к 1,01 г (0,0055 моль) бензидина добавляли раствор 0,42 г (0.006 моль) NaNO₂ в 2 мл H₂O, а затем 2 мл концентрированной соляной кислоты, поддерживая температуру в интервале 0–5 °С. Полученную суспензию 4,4'-бифенилбис(диазониум) дихлорида при постоянном перемешивании реакционной среды добавляли небольшими порциями к раствору одного из фенилгидразона, не допуская повышения температуры реакционной смеси выше 5 °С. При этом реакционная смесь приобретала интенсивную темно-вишневую окраску. Реакционную смесь выдерживали в течение 3 ч при температуре ~5 °С и 24 ч при комнатной температуре, после чего разбавляли 20 мл воды, формазан экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 20 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой (3 × 10 мл), затем пропускали через нейтральный Al₂O₃ и испаряли растворитель в вакууме. Полученный продукт растирали с метанолом. Выход: 1.45 г (46 %), т. пл. 208–210 °С (метанол). ЯМР ¹H (CDCl₃), δ: 6.98-7.04 (м, 4H), 7.33-7.38 (м, 2H), 7.39-7.46 (м, 4H), 7.60-7.73 (м, 8H), 7.75-7.85 (м, 6H), 7.78 (дд, 2H,

$J = 8.3, 1.7$ Гц), 15.38 (с, 2H). ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ : 114.52, 116.10, 122.73, 124.72, 127.34, 128.28, 129.22, 131.70, 133.98, 145.40, 150.52, 155.05, 157.82. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3445.0, 1598.2 (с), 1512.1 (с), 1493.1 (с), 1234.5 (с), 1018.3 (с), 752.3 (с). UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} 280 nm ($\epsilon = 37250$), 310 nm ($\epsilon = 25700$), 510 nm ($\epsilon = 18250$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 630 $[\text{M}]^+$ (5), 603 (10), 525 (26), 405 (100), 225 (60), 211 (20). Найдено (%): С, 72.26; Н, 4.74; N, 17.86. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено: С, 72.37; Н, 4.79; N, 17.77.

4,4'-Бис(3-(4'-гидроксифенил)-5-фенилвердазил-1)-1,1'-бифенил I. Смесь 0,630 г (0,001 моль) формаза **II**, 50 мл N,N-диметилформамида, 1,36 г (0,01 моль) KHSO_4 и 1,5 г параформа перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь отфильтровали, в фильтрат при перемешивании последовательно добавили по каплям 12 мл 37 %-ного формалина и 10 мл 2н раствора NaOH. Реакционную смесь нагрели до 50 °С, продолжая перемешивание 1 ч. Затем при комнатной температуре добавили примерно 10 мл 2н раствора NaOH, чтобы pH раствора довести до 10. Перемешивание продолжали 24 ч при постоянном пропуске воздуха через реакционную смесь, после чего реакционную смесь разбавляли 100 мл воды. Продукт экстрагировали C_6H_6 (3 × 50 мл). Объединенные органические вытяжки промывали водой (3 × 50 мл), затем сушили безводным MgSO_4 . Фильтровали через слой силикагеля и испаряли растворитель в вакууме. Получен-

ный продукт кристаллизовали из метанола. Выход: 0.249 г (38 %). т. пл. 199–201 °С (метанол). ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3450.0, 1585.3, 1488.9, 1323.00, 1265.15, 1207.29, 1145.6, 752.15. UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} 278 nm ($\epsilon = 62300$), 406 nm ($\epsilon = 13500$), 720 nm ($\epsilon = 4900$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 656 $[\text{M}]^+$ (20), 632 (90), 605 (35), 554 (50), 540 (58), 434 (65), 407 (50), 367 (57), 227 (80). Найдено (%): С, 73.22; Н, 4.89; N, 17.14. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено: С, 73.15; Н, 4.91; N, 17.06.

Полимер III. В пластиковую форму размером (20мм×5мм×5мм) помещали медную проволоку толщиной 0,3 мм, затем в форму помещали смесь, состоящую из 0.05 г вердазила **I**, 0.05 г углерода, 0.2 г диизоцианата **II** и 0.005 мл триэтиламина в 0.5 мл CH_2Cl_2 , которую предварительно тщательно перемешивали в течение 1 мин. В процессе полимеризации и испарения CH_2Cl_2 образовывался твердый продукт черного цвета. Через 48 ч полимер извлекали из формы и исследовали. ИК (KBr), ν/cm^{-1} : 3450.0 (сл.), 2924.5 (ср.), 1645.0 (с.), 1585.3 (ср.), 1496.9 (с.), 1323.0 (ср.), 1265.15 (сл.), 1207.29 (сл.), 1137.6 (ср.), 748.1 (ср.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-43-130002.

Библиографический список

1. Kentaro N., Kenichi O., Hiroyuki N. Organic Radical Battery Approaching Practical Use // Chem. Lett., 2011. Vol. 40. P. 222–227. doi:10.1246/cl.2011.222
2. Liu Y., Goulet M.-A., Tong L., et al. A Long-Lifetime All-Organic Aqueous Flow Battery

- Utilizing TMAP-TEMPO Radical // Chem. 2019. Vol. 5 (7). P. 1861–1870. Doi: 10.1016/j.chempr.2019.04.021.
3. *Chen H., Cong G., Lu Y.-Ch.* Recent progress in organic redox flow batteries: Active materials, electrolytes and membranes // Journal of Energy Chemistry. 2018. Vol. 27 (5). P. 1304–1325. Doi: 10.1016/j.jechem.-2018.02.009.
 4. *Schwartz P.-O., Pejic M., Wachtler M., Bäuerle P.* Synthesis and characterization of electroactive PEDOT-TEMPO polymers as potential cathode materials in rechargeable batteries // Synthetic Metals. 2018. Vol. 243. P. 51–57. Doi:10.1016/j.synthmet.-2018.04.005.
 5. *Gopinath A., Sultan Nasar A.* Electroactive six arm star poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy methacrylate): Synthesis and application as cathode material for rechargeable Li-ion batteries // Polymer. 2019. Vol. 178, № 121601. Doi:10.1016/j.polymer.-2019.121601.
 6. *Reis S.G., del Águila-Sánchez M.A., Guedes G.P., et al.* Novel P,P-diphenylphosphinic amide-TEMPO radicals family: Synthesis, crystal structures, spectroscopic characterization, magnetic properties and DFT calculations // Polyhedron. 2018. Vol. 144. P. 166–175. Doi:10.1016/j.poly.2018.01.011.
 7. *Liang Y., Yao Y.* Positioning Organic Electrode Materials in the Battery Landscape // Joule. 2018. Vol. 2 (9), Issue 9. P. 1690–1706. Doi:10.1016/j.joule.2018.07.008.
 8. *Huang Q., Cosimbescu L., Koech Ph., et al.* Composite organic radical–inorganic hybrid cathode for lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. 2013. Vol. 233. P. 69–73. Doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.076.
 9. *El Hankari S., Bousmina M., El Kadib A.* Biopolymer@Metal-Organic Framework Hybrid Materials: A Critical Survey // Progress in Materials Science. 2019. № 100579. Doi:10.1016/j.pmatsci.2019.100579.
 10. *Gu T., Zhou M., Huang B., et al.* Advanced Li-organic batteries with super-high capacity and long cycle life via multiple redox reactions // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 373, P. 501–507. Doi:10.1016/j.cej.-2019.05.062.
 11. *Kuhn R., Trischmann H.* Über Verdazyle, eine neue Klasse cyclischer N-haltiger Radikale // Monatshefte für Chemie. 1964. Vol. 95 (2). P. 457–479. Doi:10.1007/BF00901311.
 12. *Fischer P.H.H.* LCAO-MO calculations on verdazyls // Tetrahedron. 1967. Vol. 23 (4). P. 1939–1952. Doi:10.1016/S0040-4020(01)82597-7.
 13. *Hanson P.* Heteroaromatic Radicals, Part I: General Properties; Radicals with Group V Ring Heteroatoms // A.R. Katritzky, A.J. Boulton. Advances in Heterocyclic Chemistry. 1980. Vol. 25. P. 205–301. Doi:10.1016/S0065-2725(08)60693-5.
 14. *Koivisto B.D., Hicks R.G.* The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials // Coordination Chemistry Reviews. 2005. Vol. 249 (23). P. 2612–2630. Doi:10.1016/j.ccr.-2005.03.012.
 15. *McKinnon S.D.J., Patrick B.O., Lever A.B.P. and Hicks R.G.* Verdazyl radicals as redox-active, non-innocent, ligands: contrasting electronic structures as a function of electron-poor and electron-rich ruthenium bis(β-diketonate) co-ligands // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 773–775. Doi:10.1039/B919920A.
 16. *Gilroy J.B., McKinnon S.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G.* Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals // Org. Lett. 2007. Vol. 9 (23). P. 4837–4840. Doi:10.1021/ol702163a.
 17. *Charlton G.D., Barbon S.M., Gilroy J.B., Dyker C.A.* A bipolar verdazyl radical for a symmetric all-organic redox flow-type battery // Journal of Energy Chemistry. 2019. Vol. 34. P. 52–56. Doi:10.1016/j.jechem.2018.09.020.
 18. *Цебулаева Ю.В., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С.* Синтез 1,5-дифенил-3-арилвердазилов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, вып. 1. С. 23–29. Doi:10.6060/tcct.20186101.5528.
 19. *Kim J.-K., Cheruvally G., Ahn J.-H., et al.* Organic radical battery with PTMA cathode: Effect of PTMA content on electrochemical properties // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2008. Vol. 14, Iss. 3. P. 371–376. Doi:10.1016/j.jiec.2007.12.002.
 20. *Al-Sehemi A.G., Irfan A., Al-Melfi M.A.M., et al.* The enhanced efficiency to 3.6% based on organic dye as donor and Si/TiO₂ acceptor bulk hetero-junction solar cells // Journal of

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2014. Vol. 292. P. 1–9. Doi:10.1016/j.jphotochem.2014.07.003.

References

1. *N.Kentaro, O. Kenichi, N. Hiroyuki.* Organic Radical Battery Approaching Practical Use // Chem. Lett., 2011, Vol. 40, pp. 222-227. doi:10.1246/cl.2011.222
2. *Y. Liu, M.-A. Goulet, L. Tong, Y. Ji, L. Wu, R. G. Gordon, M. J. Aziz, Z. Yang, T. Xu.* A Long-Lifetime All-Organic Aqueous Flow Battery Utilizing TMAP-TEMPO Radical // Chem. 2019. Vol. 5 (7), pp. 1861-1870. doi: 10.1016/j.chempr.2019.04.021.
3. *H. Chen, G. Cong, Y.-Ch. Lu.* Recent progress in organic redox flow batteries: Active materials, electrolytes and membranes // Journal of Energy Chemistry. 2018. Vol. 27 (5), pp. 1304-1325. Doi: 10.1016/j.jechem.2018.02.009.
4. *P.-O. Schwartz, M. Pejic, M. Wachtler, P. Bäuerle.* Synthesis and characterization of electroactive PEDOT-TEMPO polymers as potential cathode materials in rechargeable batteries // Synthetic Metals. 2018. Vol. 243, pp. 51-57. Doi:10.1016/j.synthmet.2018.04.005.
5. *A. Gopinath, A. Sultan Nasar.* Electroactive six arm star poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy methacrylate): Synthesis and application as cathode material for rechargeable Li-ion batteries // Polymer. 2019. Vol. 178, № 121601. Doi:10.1016/j.polymer.2019.121601.
6. *S.G. Reis, M.A. del Águila-Sánchez, G.P. Guedes, Y. Navarro, R.A. Allão Cassaro, G.B. Ferreira, S. Calancea, F. López-Ortiz, M.G.F. Vaz.* Novel P,P-diphenylphosphinic amide-TEMPO radicals family: Synthesis, crystal structures, spectroscopic characterization, magnetic properties and DFT calculations // Polyhedron. 2018. Vol. 144, pp. 166-175. Doi:10.1016/j.poly.2018.01.011.
7. *Y. Liang, Y. Yao.* Positioning Organic Electrode Materials in the Battery Landscape // Joule. 2018. Vol. 2 (9), Issue 9, pp. 1690-1706. Doi:10.1016/j.joule.2018.07.008.
8. *Q. Huang, L. Cosimbescu, Ph. Koech, D. Choi, J. P. Lemmon.* Composite organic radical–inorganic hybrid cathode for lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. 2013. Vol. 233, pp. 69-73. Doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.076.
9. *S. El Hankari, M. Bousmina, A. El Kadib.* Biopolymer@Metal-Organic Framework Hybrid Materials: A Critical Survey // Progress in Materials Science. 2019. № 100579. Doi:10.1016/j.pmatsci.2019.100579.
10. *T. Gu, M. Zhou, B. Huang, Sh. Cao, J. Wang, Y. Tang, K. Wang, Sh. Cheng, K. Jiang.* Advanced Li-organic batteries with super-high capacity and long cycle life via multiple redox reactions // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol.373, pp. 501-507. Doi:10.1016/j.cej.2019.05.062.
11. *R. Kuhn, H. Trischmann.* Über Verdazyle, eine neue Klasse cyclischer N-haltiger Radikale // Monatshefte für Chemie. 1964. Vol. 95 (2), pp 457-479. Doi:10.1007/BF00901311.
12. *P.H.H. Fischer.* LCAO-MO calculations on verdazyls // Tetrahedron. 1967. Vol. 23 (4), pp. 1939-1952. Doi:10.1016/S0040-4020(01)82597-7.
13. *P. Hanson.* Heteroaromatic Radicals, Part I: General Properties; Radicals with Group V Ring Heteroatoms // A.R. Katritzky, A.J. Boulton. Advances in Heterocyclic Chemistry. 1980. Vol. 25, pp. 205-301. Doi:10.1016/S0065-2725(08)60693-5.
14. *B. D. Koivisto, R. G. Hicks.* The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials // Coordination Chemistry Reviews. 2005. Vol. 249 (23), pp. 2612-2630. Doi:10.1016/j.ccr.2005.03.012.
15. *S.D.J. McKinnon, B.O. Patrick, A.B.P. Lever and R.G. Hicks.* Verdazyl radicals as redox-active, non-innocent, ligands: contrasting electronic structures as a function of electron-poor and electron-rich ruthenium bis(β-diketonate) co-ligands // Chem. Commun. 2010, Vol. 46, pp. 773-775. Doi:10.1039/B919920A.
16. *J.B. Gilroy, S.D.J. McKinnon, B.D. Koivisto, R.G. Hicks.* Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals // Org. Lett. 2007, Vol. 9 (23), pp. 4837-4840. Doi:10.1021/ol702163a.
17. *G.D. Charlton, S.M. Barbon, J.B. Gilroy, C.A. Dyker.* A bipolar verdazyl radical for a symmetric all-organic redox flow-type battery // Journal of Energy Chemistry. 2019. Vol. 34, pp. 52-56. Doi:10.1016/j.jechem.2018.09.020.

18. Y.V. Tsebulayeva, M.K. Pryanichnikova, B.S. Tanaseichuk. Synthesis of 1,5-diphenyl-3-arylverdaziles // *Izv. vys. uch. zav. khim. khim. tekhnologiya*. 2018. Vol. 61 (1), pp. 23-29. Doi:10.6060/tcct.20186101.5528.
19. J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, Y.-G. Seo, D.S. Choi, S.-H. Lee, C.E. Song. Organic radical battery with PTMA cathode: Effect of PTMA content on electrochemical properties // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2008. Vol. 14, Iss. 3, pp. 371-376. Doi:10.1016/j.jiec.2007.12.002.
20. A.G. Al-Sehemi, A. Irfan, M.A.M. Al-Melfi, A.A. Al-Ghamdi, E. Shalaan. The enhanced efficiency to 3.6% based on organic dye as donor and Si/TiO₂ acceptor bulk heterojunction solar cells // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2014. Vol. 292, pp. 1-9. Doi:10.1016/j.jphotochem.2014.07.003.

Об авторах

Кострюков Сергей Геннадьевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
+7 (8342) 29-05-42
kostryukov_sg@mail.ru

Крайнов Евгений Викторович,
студент 4-го курса специальности «Фундаментальная и прикладная химия» института физики и химии Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
krainov-e@mail.ru

Козлов Артур Шамилевич,
аспирант кафедры органической химии Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
+7 (8342) 29-05-42
kozloff.artur2012@yandex.ru

Черняева Оксана Юрьевна,
аспирант кафедры органической химии Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева
430005, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
oksa.94.2011@mail.ru

About the authors

Kostryukov Sergey Gennadievich,
Ph. D. in Chemistry, Assoc. Prof. of Department of Organic Chemistry of National Research Oga-rev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
+7 (8342) 29-05-42
kostryukov_sg@mail.ru

Krainov Evgeny Viktorovich,
4th year student of the specialty «Fundamental and Applied Chemistry» Institute of Physics and Chemistry of National Research Oga-rev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
krainov-e@mail.ru

Kozlov Arthur Shamilevich,
Graduate Student, Department of Organic Chemistry of National Research Oga-rev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
kozloff.artur2012@yandex.ru

Chernyaeva Oksana Yuryevna,
Graduate Student, Department of Organic Chemistry of National Research Oga-rev Mordovia State University
430005, Saransk, Bolshevistskaya st., 68
oksa.94.2011@mail.ru

Информация для цитирования:

Кострюков С.В., Крайнов Е.В., Козлов А.Ш., Черняева О.Ю. Получение редокс-активного полимера на основе вердазильного бирадикала // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 266–278. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-266-278.
Kostryukov, S.G., Krainov, E.V., Kozlov, A.Sh., Chernyaeva, O.Yu. *Polucheniye redoks-aktivnogo polimera na osnove verdazil'nogo biradikala* [Synthesis of redox-active polymer based verdasil biradical] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 266–278 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-266-278.

УДК: 547.514.71 + 546.722 + 544.252

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-279-288

А.Д. Антуфьева^{2,3}, В.Г. Гилев¹, Е.В. Шкляева¹, Г.Г. Абашев^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии, Пермь, Россия

³Пермский кадетский корпус ПФО имени Героя России Ф. Кузьмина, Пермь, Россия

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 3-(4-ГЕКСАДЕЦИЛОКСИФЕНИЛ)-1-ФЕРРОЦЕНИЛПРОПЕНОНА

Исследованы жидкокристаллические свойства, которые были обнаружены у 3-(4-гексадецилоксифенил)-1-ферроценилпропенона, ранее синтезированного и описанного нами; этот халкон может быть отнесен к смектической фазе с полигональной фокально-конической структурой. Показано, что для исследуемого ЖК оказалось свойственным проявление параморфоза. Температурный интервал существования жидкокристаллической фазы исследуемого вещества составил 23 °С.

Ключевые слова: ферроцен; халкон; жидкокристаллические свойства; параморфоз

A.D. Antufieva^{2,3}, V.G. Gilev¹, E.V. Shklyueva¹, G.G. Abashev^{1,2}

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

³Perm Cadet Corps of PFR named after Hero of Russia F. Kuzmin, Perm, Russia

3-(4-HEXADECYLOXYPHENYL)-1-FERROCENYLPROPENONE AND ITS LIQUID-CRYSTAL PROPERTIES

Here we present the results of the investigation of the liquid crystal properties, which appear to be inherent to the 3-(4-hexadecyloxyphenyl)-1-ferrocenylpropenone previously synthesized and investigated by our group; this chalcone fits the smectic phase with a polygonal focal conic structure. This compound has definitely demonstrated paramorphosis. The temperature interval of the liquid crystalline phase existence has been found to be 23° C.

Keywords: ferrocene; chalcone; liquid-crystal properties; paramorphosis

© Антуфьева А.Д., Гилев В.Г., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г., 2019

Ферроцен – уникальное соединение, обладающее трехмерной ароматической структурой, интересное как с точки зрения строения, физических и физико-химических свойств, стабильности, а также с точки зрения многообразия его химических превращений. Актуальность исследования ферроцена обусловлена большим количеством прикладных аспектов, таких как использование его производных в качестве лекарственных препаратов [1–4], антидетонационных присадок к бензину, моторному маслу и топливу [5], как катализаторов в органическом синтезе, добавок к полимерным материалам для защиты их от ультрафиолета и высоких температур, для придания им полупроводниковых свойств. Ферроцен использу-

ется для приготовления красителей, пигментов и многих других веществ. Известны соединения ферроцена с нелинейными оптическими свойствами [6–7], ферроцен-содержащие люминесцентные системы [8], хемосенсоры на их основе [9–11] и т.д.

В процессе синтеза и исследования ферроцен-содержащих халконов, 2-амино и 2-(пиррол-2-ил)пиримидинов нами был синтезирован халкон – 3-(4-гексадецилоксифенил)-1-ферроценил-проп-2-ен-1-он **2** с выходом 78 % (схема 1) [12], представляющий собой ярко-красное кристаллическое вещество хорошо растворимое в спирте, гексане, хлороформе. Были исследованы оптические и электрохимические свойства халкона **2**.

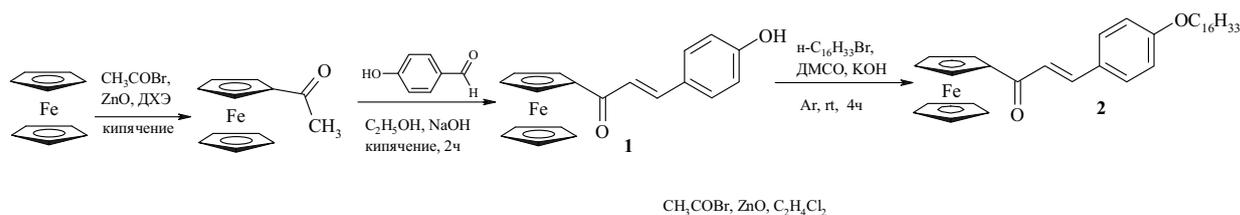


Схема 1. Процесс получения халкона **2**

В этой же работе [12] выполнено исследование термической устойчивости халкона **2** с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Согласно данным совмещенного термического анализа, разложение этого халкона происходило в две стадии. Первая стадия разложения, протекающая в интервал температур 156–310°C приводила к потере массы ~ 20 %; во второй стадии разложение происходило в интервале 310–500°C и потеря массы составляла уже 46 %. По достижении температуры 695°C остаток массы составил 30 %. На кривой ДСК до начала разложения зафиксированы два эндотермических эффекта при температурах 77,5°C и 91,5°C с суммарной энтальпией -88

Дж/г. Выше 155°C зафиксированы только эндотермические эффекты разложения и экзотермические эффекты окисления образующихся продуктов. Далее дополнительно был выполнен ДСК-анализ на приборе NETZSCH DSC 214 Polyma, позволяющий получить более точные значения температур и тепловых эффектов. В этом случае на ДСК-кривой наблюдается три эффекта: два эндотермических при 80,4°C (-32 Дж/г) и 86,6°C (-56 Дж/г) и широкий экзотермический эффект окисления образца и продуктов термоллиза с максимумом при температуре 270°C. На основе анализа результатов измерений было предположено, что эндотермические пики обусловлены фазовыми

переходами: при 80,4°C в жидкокристаллическую фазу, а при 86,6°C – в изотропную [12].

Известно, что соединения ферроцена могут проявлять жидкокристаллические свойства; так, например, в обзорах «Ферроценсодержащие жидкие кристаллы» [9] и «Monosubstituted thermotropic ferrocenomesogens» [13] представлены разные классы ферроцен-содержащих

соединений, проявляющих жидкокристаллические свойства, большая часть из которых содержит О-алкилзамещенную фенольную гидроксильную группу (OR), при этом чаще всего длина алифатического заместителя составляет 17–18 атомов углерода. На рис. 1 приведены основные типы ферроцен-содержащих мезогенов **A**, **B**, **C** и **D** [13].

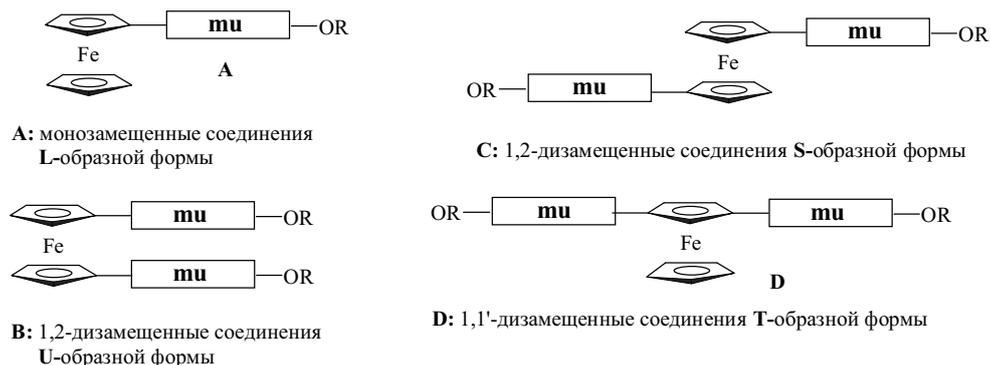


Рис. 1. Схематическое изображение структур, присущих ферроцен-содержащим мезогенам (mu)

Понятно, что тип молекулярной структуры органического соединения определяет характер межмолекулярных взаимодействий, которые отвечают за то, какой тип жидкокристаллических свойств будет присущ данному соединению. В двух случаях (**A** и **B**), как и в случае халкона **2**, ферроценовый фрагмент является терминальным. Объемная структура ферроцена в этом случае из-за стерического эффекта препятствует благоприятной упаковке молекул и приводит к достаточной анизотропии межмолекулярных взаимодействий. Хорошим выходом из этого положения является удлинение мезогенной единицы (mu), что достигается введением длинных алкильных заместителей.

Простым и надежным методом наблюдения и идентификации жидкокристаллических веществ является поляризационная микроскопия. Для наблюдения текстур была изготовлена оп-

тическая ячейка, образованная двумя стеклянными пластинами оптического качества, одна из которых была несколько большего размера, так что после склеивания ячейка с одной стороны содержала выступ. Толщина зазора ячейки составила 20 мкм. Исследуемое вещество, являющееся при комнатной температуре кристаллическим веществом, помещалось на выступ ячейки, после чего вся система нагревалась до температуры плавления кристаллов. После расплавления полученный расплав за счет действия капиллярных сил самопроизвольно втягивался в зазор между пластинками, образуя в результате плоскопараллельную ячейку типа «сэндвич».

Оптические наблюдения выполнены с помощью поляризационного микроскопа POLAM L-213M (LOMO). Для задания и изменения температурного режима использован нагревательный столик для прямых микроско-

пов LTS120E (Linkam Instruments, UK) на основе элемента Пельтье. Система LTS120 способна поддерживать температуру образца в диапазоне от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ с точностью не ниже $0.10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оцифровка наблюдаемых изображений выполнена с помощью окуляр-камеры DCM 300 с разрешением 2048×1536 .

На рис. 1а,б показаны фрагменты интерференционных картин, наблюдаемых в поле зре-

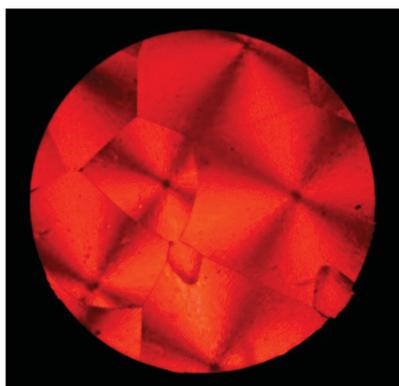


Рис. 1,а. Текстура жидкокристаллической фазы халкона 2 при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$: скрещенные поляроиды, увеличение микроскопа 120х

По виду микрофотографий исследуемый кристалл может быть отнесен к смектической фазе с полигональной фокально-конической структурой, которая подобна микроструктуре твердого поликристаллического образца. Однако, в отличие от последней, границы доменов «текут» при нажатии на покровное стекло. В ячейке со смектическим упорядочением молекул образуются большие однородно ориентированные (или гомогенные) участки, каждый из них ведет себя как смектический монокристалл. Наблюдения показали, что картина, показанная на рис.1, визуально не изменяется вплоть до резкого перехода в изотропную фазу. Это явление известно под названием параморфоза и заключается в том, что при переходе к новой модификации сохраняется (или

ния микроскопа в скрещенных (1,а) и параллельных (1,б) поляроидах при температуре $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. В скрещенных поляризаторах система «поляризатор – образец – анализатор» пропускает свет, что свидетельствует об анизотропных свойствах раствора, присущих жидкому кристаллу.

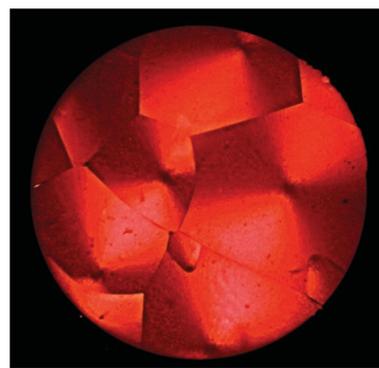


Рис. 1,б. Текстура жидкокристаллической фазы халкона 2 при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$: параллельные поляроиды, увеличение микроскопа 120х

почти сохраняется) микроструктура предыдущей. Явление параморфоза в значительной степени зависит от качества поверхности стекол, их специальной обработки и может появляться произвольно. По достижении температуры образца порядка $102\text{--}103\text{ }^{\circ}\text{C}$ в скрещенных поляроидах наблюдается темное однородное поле, что свидетельствует о переходе расплава в жидкую изотропную фазу.

Поляризационная микроскопия удобна для наблюдения и идентификации жидкокристаллических фаз. Однако точность оптических измерений границ существования жидкокристаллических фаз при этом, как правило, не велика и составляет $1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Более точным методом определения границ фазовых превращений и измерения тепловых эффектов является

дифференциальная сканирующая калориметрия.

Теплофизические измерения выполнены на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH-Gerätebau GmbH) с μ -сенсором, чувствительность которого (70 мкВ/мВт), позволяет работать с жидкокристаллическими системами, так как для последних характерны весьма малые изменения энтальпии при фазовых переходах. Прибор DSC 204F1 позволяет проводить как классические ДСК-измерения, так и измерения удельной теплоемкости и тепловых эффектов конденсированных сред в интервале температур от -80 до 600 °С с погрешностью в среднем 3 %. Для обработки термограмм, расчета теплоемкости и тепловых эффектов использовано программное обеспечение Netzsch Proteus Software.

При проведении измерений образец запечатывался в алюминиевый тигель с проколотой крышкой. Масса навески измерялась с помощью аналитических весов ЛВ-210-А 2-го класса точности и составляла 4,2 мг. Все измерения выполнены в атмосфере азота. Полный процесс измерения состоял из 2 циклов нагревания и 2 циклов охлаждения. В расчетах использовали результаты второго цикла нагревания/охлаждения.

Скорость изменения температуры образца и эталона сравнения в отсутствие химических или фазовых реакций приблизительно равна скорости изменения температуры нагревателя. Если в образце протекает реакция, он выделяет или поглощает теплоту. В результате генерируется дополнительный тепловой поток, который определяется двумя факторами: теплоемкостью образца и теплотой протекающего в нем процесса. В этом случае скорость изменения температуры образца, в котором протекает реакция, может отличаться от скорости изменения температуры эталона. Вследствие этого в экспериментах динамического типа, то есть в методах ДСК и ДТА, «неравновесность» образца может искажать истинные зависимости тепловых эффектов. Для того чтобы максимально приблизить условия эксперимента к равновесным, использовались малые скорости сканирования (0,25–0,5 К/мин). Сравнительные измерения показали, что все основные характеристики ДСК-кривых при скорости нагрева/охлаждения 0,25 и 0,5 К/мин отличаются не более чем на 2 %. На рис. 2 показаны ДСК-кривые нагрева/охлаждения исследуемого образца, измеренные при скорости изменения температуры 0,5 К/мин.

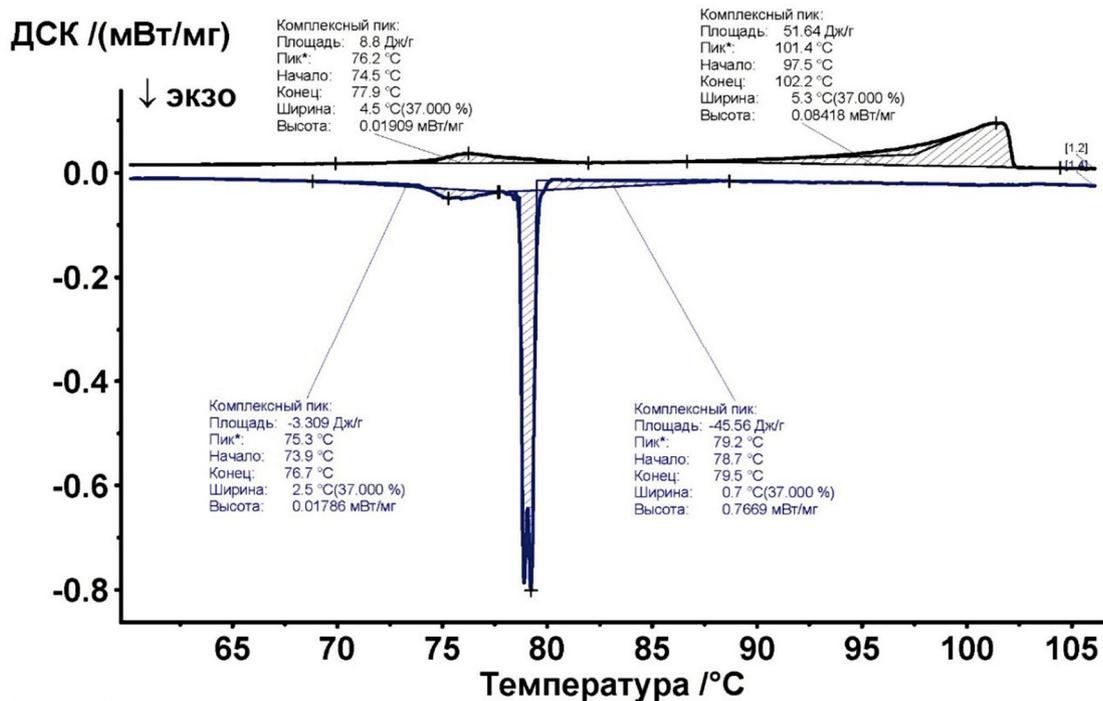


Рис. 2. ДСК-кривые нагрева/охлаждения образца халкона 2

Температуру фазового перехода первого рода обычно определяют через $T_{\text{начала}}$, поскольку температура экстремума на кривой в большей степени зависит от конструкции прибора и условий эксперимента. Таким образом, температурный интервал жидкокристаллической фазы исследуемого вещества составил 23 °C. Нижняя кривая, соответствующая процессу охлаждения образца, содержит два экзотермических пика. Первый (слева) соответствует фазовому переходу образца из жидкокристаллической фазы в кристаллическую. Его параметры примерно соответствуют тепловым па-

раметрам плавления образца. Обращает внимание, что на кривой охлаждения нет тепловых эффектов, соответствующих пику перехода в изотропную фазу на верхней кривой. Между тем, визуальные наблюдения показали, что при температуре 92–93 °C, изотропное состояние образца (темное поле в скрещенных поляроидах) нарушается: вещество становится анизотропным, но возникающая при этом текстура существенно отличается от наблюдаемой в процессе нагревания (см. рис. 1,а).

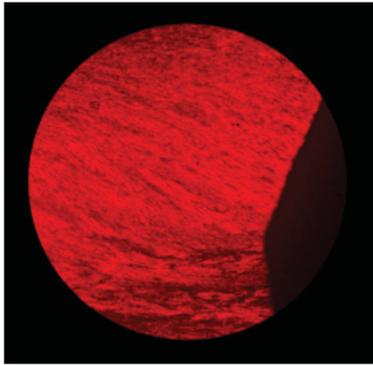


Рис. 3,а. Текстура жидкого кристалла халкона 2 при переходе из изотропной фазы в жидкокристаллическую. $t = 92-93\text{ }^{\circ}\text{C}$: скрещенные поляриды. Увеличение микроскопа 120х

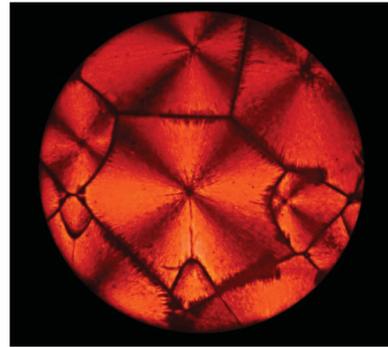


Рис. 3,б. Текстура кристаллической фазы халкона 2 при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$: скрещенные поляриды. Увеличение микроскопа 120х

На рис. 3,а показан заключительный фрагмент перехода изотропной фазы в жидкокристаллическую при охлаждении образца. Часть темного поля, хорошо заметная на рис. 3,а, — это «островок» изотропной фазы. Такая слоистая текстура сохраняется вплоть до температур близких к началу второго экзотермического пика. После чего происходит постепенное расслоение на отдельные доменные области. Окончательный результат расслоения в кристаллической фазе показан на рис. 3,б. Он

представляет собой полигональные области, разделенные изотропной прослойкой.

Для оценки энтальпии фазовых переходов были выполнены расчеты температурной зависимости теплоемкости. Вычисления производились методом сравнения. В качестве эталонного вещества использовали сапфир. На рис. 4 показана температурная зависимость теплоемкости (C_p) исследуемого образца, измеренная как в процессе нагревания, так и процессе охлаждения.

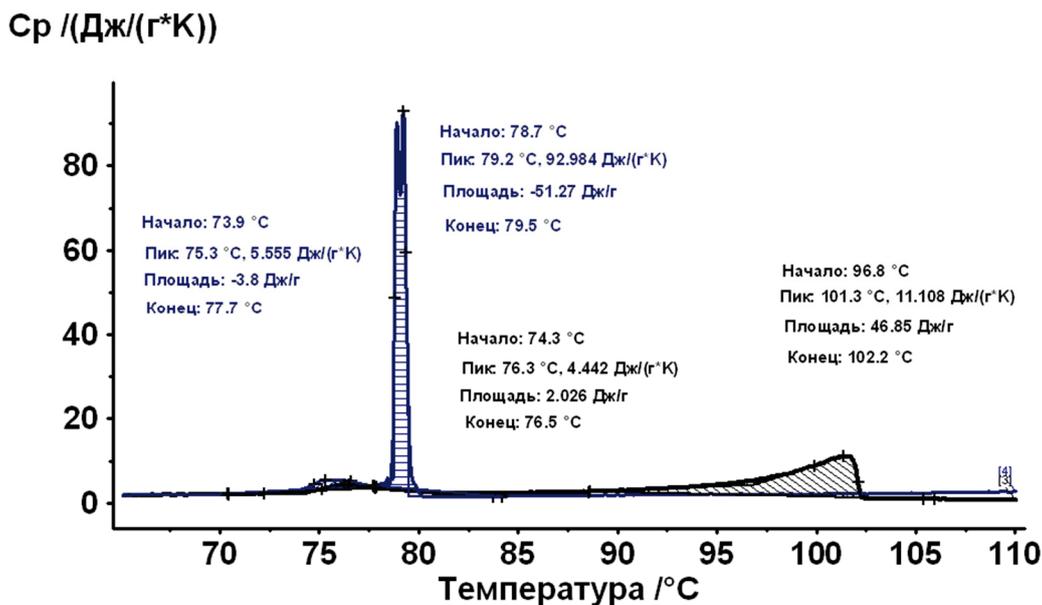


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости (C_p) исследуемого образца, измеренная как в процессе нагревания, так и процессе охлаждения

Выводы

Проведенными исследованиями доказано, что синтезированный нами ранее 3-(4-гексадецил-оксифенил)-1-ферроценилпропенон действительно проявляет жидкокристаллические свойства; температурный интервал существования жидкокристаллической фазы для этого соединения составил 23 °С; показано, что исследуемый халкон может быть отнесен к смектической фазе с полигональной фокально-конической структурой; кроме того, выявлено, что для исследуемого ЖК оказалось свойственным проявление параморфоза.

Библиографический список

1. *Kopf-Maier P., Kopf H.* Non-platinum-group metal antitumor agents: History, current status, and perspectives // *Chemical Reviews*. 1987. Vol. 87. P. 1137–1152.
2. *Ornelas C.* Application of ferrocene and derivatives on cancer research // *New Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 25. P. 1973–1985.
3. *Kedge J.L., Nguyen H.V., Khan Z., et al.* Organometallic Nucleoside Analogues: Effect of Hydroxyalkyl Linker Length on Cancer Cell Line Toxicity // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. P. 466–476.
4. *Снегур Л.В., Зыкова С.И., Сименел А.А., и др.* Редокс-активные ферроцен-модифицированные пиримидины и аденин как противоопухолевые агенты: структура, разделение энантиомеров, ингибирование синтеза ДНК в опухолевых клетках // *Известия РАН. Серия химическая*. 2013. № 9. С. 2056–2064.
5. *Павлов А.П., Дегтярев В.В., Марталов С.А., Бакланов А.В.* Присадка к моторному топливу, Химические регуляторы горения моторных топлив // патент РФ 2241023, МПК7 C10L 1/18, 1/22 публикация 27.11.2004.
6. *Xenogiannopoulou E., Medved M., Iliopoulos K., et al.* Nonlinear Optical Properties of Ferrocene- and Porphyrin-[60]Fullerene Dyads, // *ChemPhysChem*. 2007. Vol. 8. P. 1056–1064.
7. *Kaur S., Dhoun S., Depotter G., et al.* Synthesis, linear and nonlinear optical properties of thermally stable ferrocene-diketopyrrolopyrrole dyads // *RSC Advances*. 2015. Vol 5. P. 84643–85656.
8. *Fery-Forgues S., Delavaux-Nicot B.* Ferrocene and ferrocenyl derivatives in luminescent systems // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000. Vol. 132. P. 137–159.
9. *Кадкин О.Н., Галяметдинов Ю.Г.* Ферроценсодержащие жидкие кристаллы // *Успехи химии*. 2012. Т. 81, № 8. С. 675–699.
10. *Kumar C.K., Trivedi R., Kumar K.R., et al.* 1-(2-Pyridyl)-3-ferrocenylpyrazoline-based multichannel signaling receptors for Co²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ Ions // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. № 35. P. 6019–6027.
11. *Zatsikha Y. V., Didukh N. O., Blesene, T., et al.* Preparation, Characterization, Redox, and Photoinduced Electron-Transfer Properties of the NIR-Absorbing *N*-Ferrocenyl-2-pyridone BODIPYs // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2017. P. 318–324.
12. *Imrie C., Engelbrecht P., Loubser C., McClelland, C. W.* Monosubstituted thermotropic ferrocenomesogens: an overview 1976–1999 // *Appl. Organometal. Chem*. 2001. Vol. 15. P. 1–15.
13. *Антуфьева А.Д., Жуланов В.Е., Дмитриев М.В., и др.* Новые азотсодержащие гетероциклы, включающие ферроценовый фраг-

мент: исследование оптических и физико-химических свойств // Журнал общей химии. 2017. Т.87, вып. 3. С. 465–473.

References

1. Kopf-Maier P. and Kopf H. (1987), “Non-platinum-group metal antitumor agents: History, current status, and perspectives”, *Chemical Reviews*. Vol. 87, pp. 1137–1152.
2. Ornelas C. (2011), “Application of ferrocene and derivatives on cancer research”, *New Journal of Chemistry*. 2011. Vol. 25, pp. 1973–1985.
3. Kedge J.L., Nguyen H.V., Khan Z., Male L., Hodges M. K.I.H.V.R.N.J., Horswell S.L., Mehellou Y. and Tucker J.H.R. (2017), “Organometallic Nucleoside Analogues: Effect of Hydroxyalkyl Linker Length on Cancer Cell Line Toxicity”, *European Journal of Inorganic Chemistry*. Pp. 466–476.
4. Snegur L.V., Zykova S.I., Simenel A.A., Peregodova S.M., Ilín M.M., Sergeeva N.S., Kachala V.V., Sviridova I.K., Nekrasov Yu.S. and Starikova Z.A. (2013), “Redox active ferrocene-modified pyrimidines and adenine as antitumor agents: Structure, separation of enantiomers, and inhibition of the DNA synthesis in tumor cells”, *Russian Chemical Bulletin*. Vol. 62, no 9, pp. 2056–2064.
5. Pavlov A.P., Degtyarev V.V., Martalov S.A. and Baklanov A.V. (2004), *Patent RF2241023*, MPC 7 C10L 1/18, 1/22, publication date 27.11.2004 (in Rus.). (http://www1.fips.ru/registers-doc-view/fips_servlet?DB=RUPAT&DocNumber=2241023&TypeFile=html)
6. Xenogiannopoulou E., Medved M., Iliopoulos K., Couris S., Papadopoulos M.G., Bonifazi D., Sooambar C., Mateo-Alonso A. and Prato M. (2007) “Nonlinear Optical Properties of Ferrocene- and Porphyrin-[60]Fullerene Dyads”, *ChemPhysChem*. Vol. 8, pp. 1056–1064.
7. Kaur S., Dhoun S., Depotter G., Kaur P., Clays K. and Singh K. (2015), “Synthesis, linear and nonlinear optical properties of thermally stable ferrocene-diketopyrrolopyrrole dyads”, *RSC Advances*. Vol 5, pp. 84643–85656.
8. Fery-Forgues S. and Delavaux-Nicot B. (2000), “Ferrocene and ferrocenyl derivatives in luminescent systems”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 132, pp. 137–159.
9. Kadkin O.N. and Galyametdinov Yu.G. (2012), “Ferrocene-containing liquid crystals”, *Russian Chemical Reviews*. Vol. 81, no. 8, pp. 675–699.
10. Kumar C.K., Trivedi R., Kumar K.R., Giribabu L. and Sridhar B. (2013), “1-(2-Pyridyl)-3-ferrocenylpyrazoline-based multichannel signaling receptors for Co²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ Ions”, *European Journal of Inorganic Chemistry*. No 35, pp. 6019–6027.
11. Zatsikha, Y.V., Didukh, N.O., Blesener, T., Kayser, M.P., Kovtun, Y.P., Blank, D.A. and Nemykin, V.N. (2017), “Preparation, Characterization, Redox, and Photoinduced Electron-Transfer Properties of the NIR-Absorbing *N*-Ferrocenyl-2-pyridone BODIPYs”, *European Journal of Inorganic Chemistry*. Pp. 318–324.
12. Antuf'eva A.L., Zhulanov V.E., Dmitriev M.V., Muktushin I.G., Shklyayeva E.V., Abashev G.G. (2017), “New nitrogen heterocycles containing a ferrocene fragment: optical and physicochemical properties”, *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. Vol.87, no. 3, pp.465–473.

13.Imrie C., Engelbrecht P., Loubser C. and McClelland C.W. (2001) "Monosubstituted thermotropic ferrocenomesogens: an overview

1976–1999 (2001) ", *Applied Organometallic Chemistry*. Vol. 15, pp. 1–15.

Об авторах

About the authors

Антуфьева Александра Дмитриевна,
преподаватель химии
Пермский кадетский корпус ПФО имени Героя
России Ф. Кузьмина,
614524, Пермский край,
Усть-Качка, ул. Дубовская, 1
sashaant17@rambler.ru

Antufieva Alexandra Dmitrievna,
Lecturer in Chemistry
Perm Cadet Corps of PFR named after
Hero of Russia F. Kuzmin
614524, Perm Region, Ust-Kachka,
Dubovskaya Str., 1
sashaant17@rambler.ru

Гилев Валерий Григорьевич,
кандидат физико-математических наук
доцент, кафедра физики фазовых переходов
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
gvg@psu.ru

Gilev Valeriy Grigorievich,
Candidate of Physico-Mathematical Sciences
Associate professor
Department of Physics of Phase Transitions
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
gvg@psu.ru

Абашев Георгий Георгиевич,
доктор химических наук профессор,
кафедра органической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ведущий научный сотрудник
Институт технической химии Уральского отде-
ления Российской академии наук,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
gabashev@psu.ru

Abashev Georgii Georgievich,
Doctor of Chemistry
Professor
Department of Organic Chemistry
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
Leading research fellow
Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the
Russian Academy of Sciences, Aca-demic Korolev
st., 3, Perm, Russia, 614013
gabashev@psu.ru

Шкляева Елена Викторовна,
кандидат химических наук, доцент, зав. лабора-
торией ОПП кафедра органической химии
Пермский государственный национальный ис-
следовательский университет
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
EV_Shklyaeva@psu.ru

Shklyaeva Elena Victorovna,
Candidate of Chemistry
Associate professor, Head of a Lab
Department of Organic Chemistry
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
EV_Shklyaeva@psu.ru

Информация для цитирования:

Антуфьева А.Д., Гилев В.Г., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Жидкокристаллические свойства 3-(4-гексадецилоксифенил)-1-ферроценилпропенона // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 279–288. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-279-288.

Antufieva A.D., Gilev V.G., Shklyaeva E.V., Abashev G.G. Zhidkokristallicheskie svoistva 3-(4-geksadetsiloksifenil)-1-ferrotsenilpropenona [3-(4-hexadecyloxyphenyl)-1-ferrocenylpropenone and its liquid-crystal properties] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 279–288 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-279-288.

УДК 547.745 + 547.789.11 + 547.867.8

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-289-301

А.И. Кобелев, С.Ю. Баландина, А.Н. Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ
СПИРО-ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ПИРРОЛОБЕНЗОКСАЗИНТРИОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ТИБЕНЗАМИДА**

Исследована реакция пирролобензоксазинтрионов с тиобензамидом, предложен механизм термической диссоциации продуктов взаимодействия. Установлено, что продукты данного взаимодействия обратимо диссоциируют до исходных реагентов. Обнаружена противомикробная активность у синтезированных соединений.

Ключевые слова: спиро-гетероциклизации; тиобензамид; пирролобензоксазинтрионы; пирроло-спиро-тиазолы; термическая диссоциация; биологическая активность

A.I. Kobelev, S.Yu. Balandina, A.N. Maslivets

Perm State University, Perm, Russia

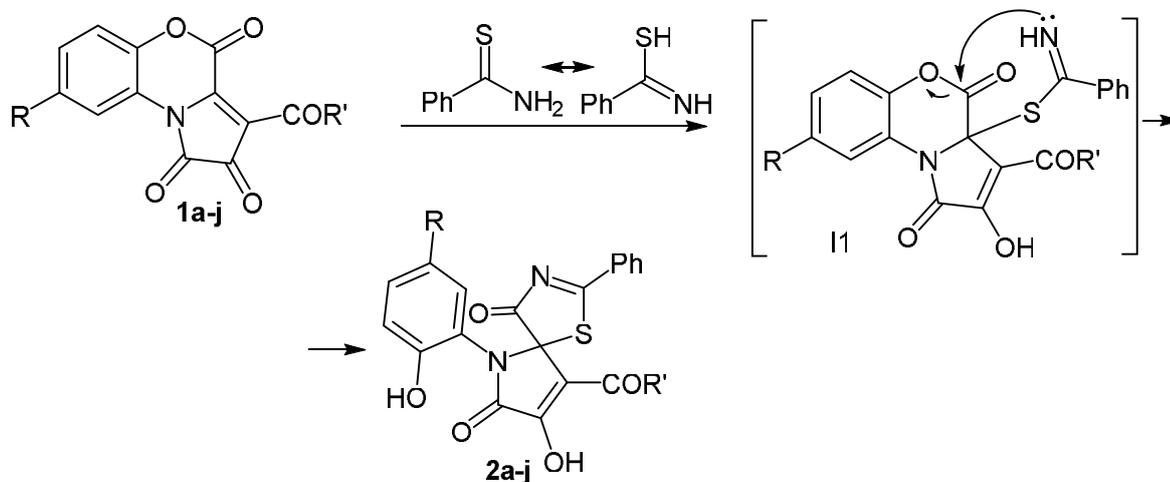
**THERMAL DISSOCIATION AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF THE PRODUCTS
OF SPIRO-HETEROCYCLIZATION OF PYRROLOBENZOXAZINETRIONES
UNDER THE ACTION OF THIOBENZAMIDE**

The reaction of pyrrolobenzoxazinetriones with thiobenzamide was investigated, and the mechanism of thermal dissociation of the products was proposed. It was found that the products of this interaction are reversibly dissociated to the initial reagents. Antimicrobial activity was found in the synthesized compounds.

Keywords: spiro-heterocyclization; thiobenzamide; pyrrolobenzoxazinetriones; pyrrol-spiro-thiazoles; thermal dissociation; biological activity

Спиро-гетероциклизации аннелированных 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием различных бинуклеофилов изучены довольно широко. Легкость протекания спиро-гетероциклизаций подтверждается большим количеством примеров образования спиро-гетероциклических систем типа спиро[имидазол-4,2'-пирролов] под действием на пирролдионы тиомочевины [1] или дифенилгуанидина [2–4], спиро[пиррол-2,2'-пирролов] под действием циклических энгидразинов [5, 6], спиро[пиперазин-3,2'-пирролов] под действием 3,4-диаминофуразана [7]. Примеров образования спиро-гетероциклических систем, содержащих в структуре одного из гетероциклов атом серы, не так много [8].

Нами проведено исследование



1,2: R' = Ph, R = H (**a**); R' = C₆H₄OEt-4, R = H (**b**); R' = Ph, R = Cl (**c**); R' = C₆H₄Cl-4, R = H (**d**); R' = C₆H₄Br-4, R = H (**e**); R' = C₆H₄OMe-4, R = H (**f**); R' = C₆H₄Me-4, R = H (**g**); R' = Ph, R = NO₂ (**h**); R' = OEt, R = H (**i**); R' = OEt, R = Cl (**j**).

Следует отметить, что светло-желтые при комнатной температуре растворы соединений **2a-j** приобретают фиолетовую окраску при нагревании, причем ее интенсивность увеличивается с ростом температуры. Такое изменение окраски может быть объяснено термической диссоциацией соединений **2a-j**

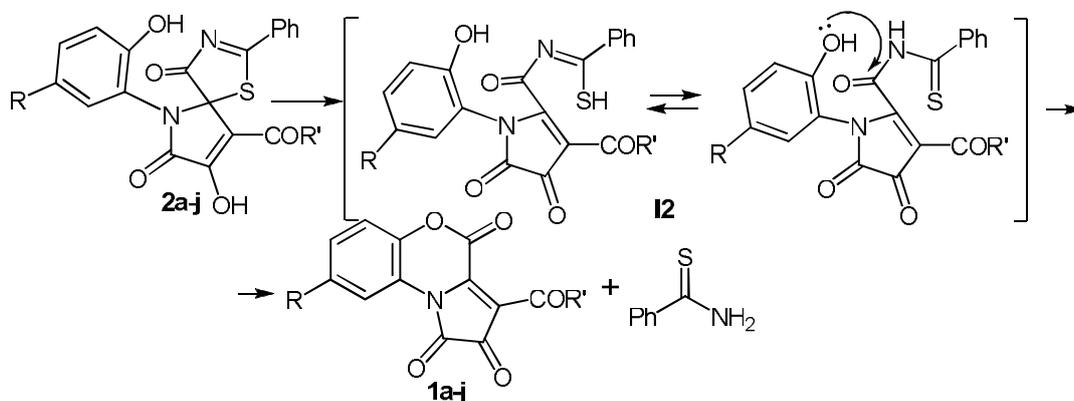
взаимодействия 3-ацилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов **1a-j** с тиобензамидом и установлено, что в результате образуются соединения **2a-j**, которые представляют собой класс малодоступных спиро[пирроло-2,5'-тиазолов] [9]. Образование соединений **2a-j**, по-видимому, происходит в результате присоединения группы SH тиолиמידной формы тиобензамида к атому C^{3a} пирролдионов **1a-j** с образованием интермедиатов **I1**, в которых происходит замыкание тиазольного цикла вследствие внутримолекулярной атаки группой NH тиолиמידного фрагмента лактонной карбонильной группы бензоксазинового цикла и его раскрытия по связи C⁴–O⁵.

до исходных темно-фиолетовых пирролдионов **1a-j** и тиобензамида.

Протекание термической диссоциации может протекать по двум путям. Первый путь обусловлен наличием в молекулах соединений **2a-j** N-ацилиминного фрагмента, легко реагирующего с нуклеофилами [10], и

представляет собой схему, обратную вышеописанной. Этот путь включает в себя внутримолекулярную атаку фенольной гидроксильной группы карбонильной группы $C^4=O$ тиазолидинового фрагмента и разрыв связи C^4-N^3 соединений **2a-j**, с образованием интермедиатов **II**, в которых происходит разрыв связи C-S, с образованием пирролдионов **1a-j** и тиобезамида.

Второй путь связан с наличием в молекулах соединений **2a-j** фрагмента 3-тиопрор-1-ен-1-ола (продукта присоединения тиолов к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям),



Чтобы установить, чем обусловлено возникновение фиолетового окрашивания растворов соединений **2a-j** при нагревании (появлением в реакционной смеси пирролдонов **1a-f** или интермедиатов **I2**), нами записаны ЯМР ¹H-спектры пирролдиона **1f**, тиобензамида и соединения **2f** в виде растворов в ДМСО-*d*₆ при различных температурах.

для которого характерна диссоциация по связи C-S [11]. Этот путь включает разрыв связи C^1-S с образованием соответствующих интермедиатов **I2**, представляющих собой моноциклические пирролдионы (для которых также может быть характерна фиолетовая окраска при введении гидроксиарильных заместителей в положение N¹ [12]), с последующей внутримолекулярной атакой фенольной гидроксильной группой амидной карбонильной группы и отщеплением тиобензамида, с образованием пирролдонов **1a-j**.

Пирролобензоксазинтрионы **1a-f** легко реагируют с водой [13]. По этой причине в спектрах ЯМР ¹H соединения **1f** наблюдались множественные дополнительные наборы сигналов продуктов гидролиза в области сигналов ароматических протонов и группы MeO, что сделало невозможным проанализировать эти спектры в данных областях (рис. 1).

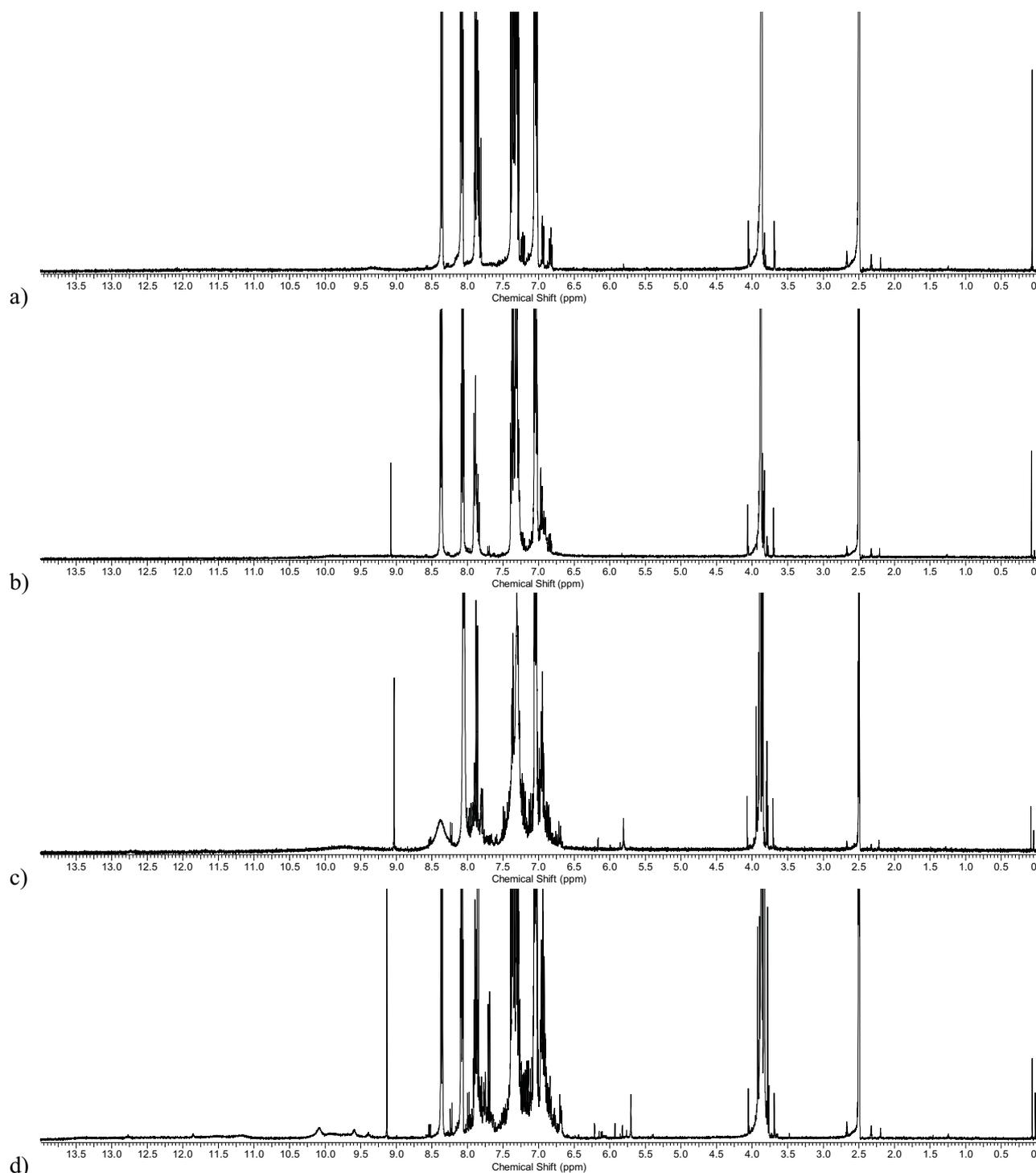


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H соединения **1f** ($\text{DMSO-}d_6$) при различных температурах 40 (a), 70 (b), 100 (c) и после остывания до 40 (d)°C.

В спектрах ЯМР ^1H -соединения **2f** при температурах 70 и 100°C также наблюдалось возникновение дополнительных наборов сигналов в области сигналов ароматических

протонов и группы MeO , что также сделало невозможным проводить анализ этих спектров в указанных областях (рис. 2).

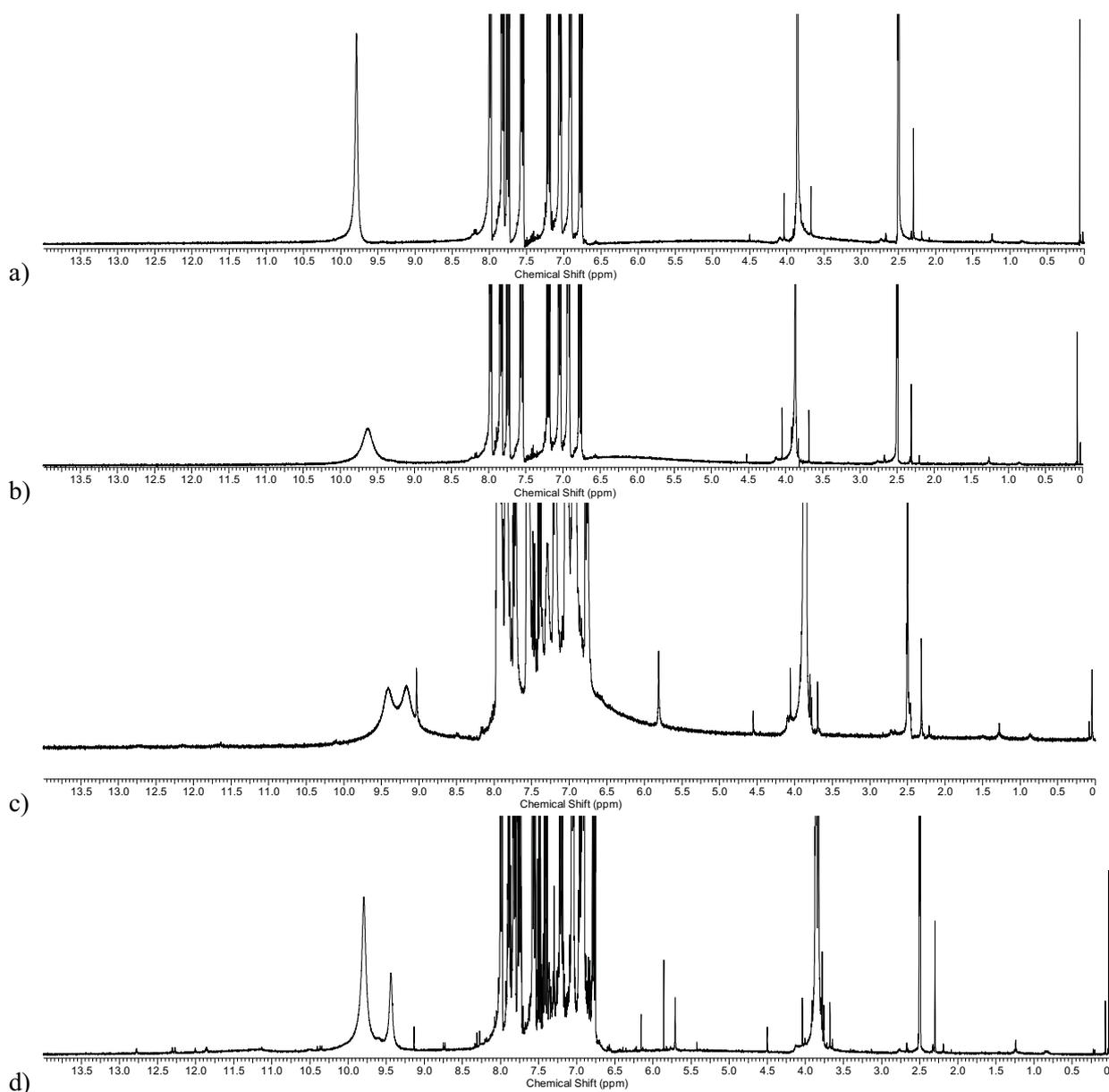


Рис.2. Спектры ЯМР ^1H соединения **2f** (ДМСО- d_6) при различных температурах 40 (a), 70 (b), 100 (c) и после остывания до 40 (d)°C

По этим причинам сравнение химических сдвигов анализируемых соединений проводилось в области слабого поля за пределами области сигналов ароматических протонов (от 9.0 до 14 м.д.).

В области слабого поля от 9.0 до 14 м.д. в спектре тиобензамида присутствуют два характеристических сигнала, соответствующие неэквивалентным протонам амидной группы (табл., рис. 3). Для соединения **2f** при температуре 40°C характерен один синглет в

области слабого поля, который соответствует фенольному протону, однако при нагревании соединения **2f** до 100°C появляется еще один сигнал, который соответствует химическому сдвигу тиобензамида при этой температуре. Сразу после остывания ампулы до 40°C в спектре соединения **2f** присутствует сигнал фенольного протона и сигнал протона амидной группы тиобензамида, интенсивность которого меньше (см. табл. 1.).

Таблица 1

Сигналы протонов тиобензамида и соединения **2f** в области от 9.0 до 14 м.д. спектров ЯМР ^1H , записанных при различных температурах

Соединение	δ , м.д. (40°C) ^a	δ , м.д. (70°C)	δ , м.д. (100°C)	δ , м.д. (40°C) ^b
Тиобензамид	9.80 с, 9.45 с (соотношение 1:1)	9.63 с, 9.32 с (соотношение 1:1)	9.44 с, 9.19 с (соотношение 1:1)	9.80 с, 9.44 с (соотношение 1:1)
2f	9.80 с	9.65 с	9.42 с, 9.17 с (соотношение 1:1)	9.80 с, 9.45 с (соотношение 3:1)

Примечание. ^aСпектр записывали до нагревания. ^bСпектр записывали после нагревания до 100°C, сразу после остывания.

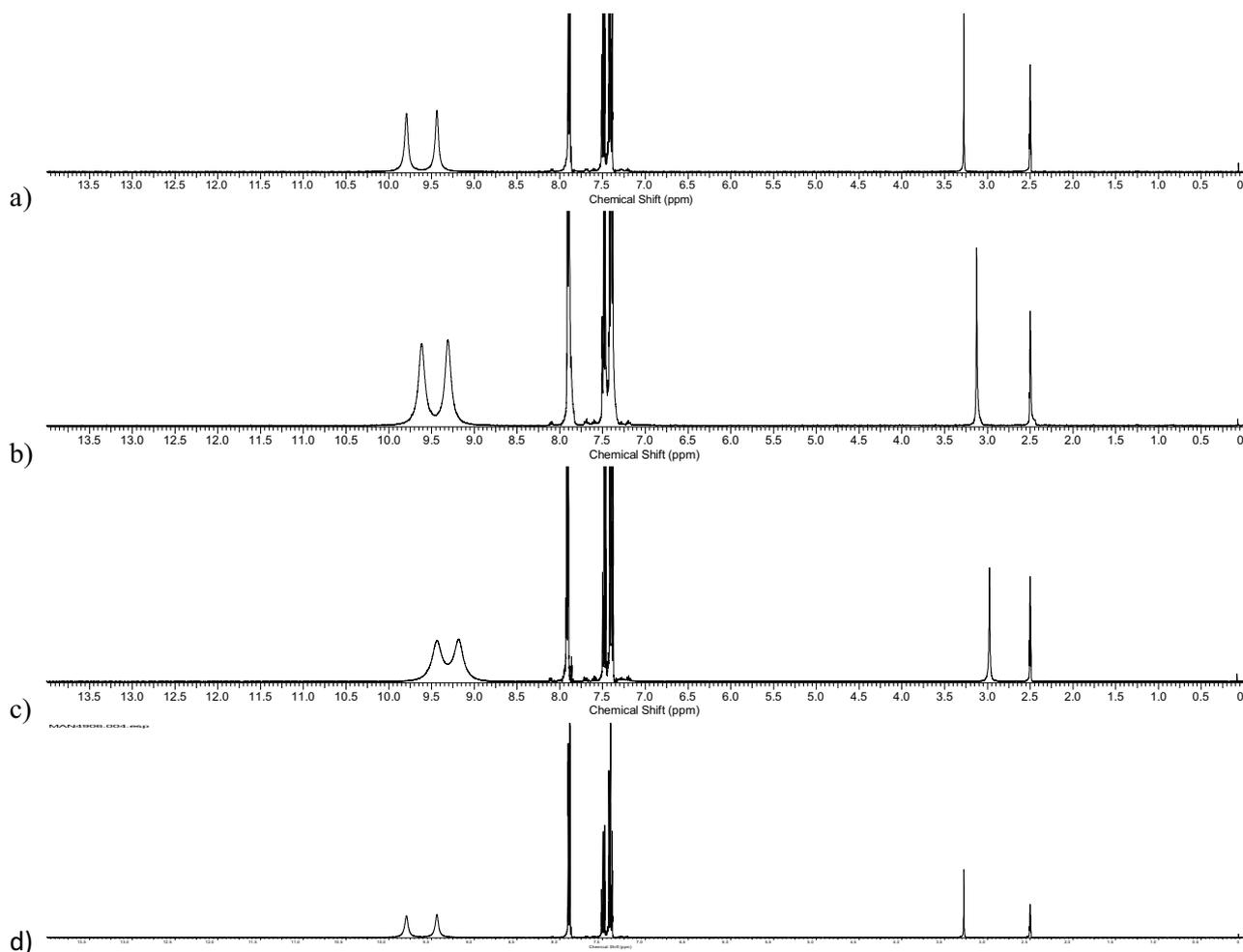


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H тиобензамида (ДМСО- d_6) при различных температурах 40 (а), 70 (б), 100 (с) и после остывания до 40 (д)°C

Отсутствие сигналов в области от 10 до 14 м.д. свидетельствует об отсутствии в реакционной смеси детектируемых концентраций интермедиата **12**, амидный протон которого можно ожидать увидеть в этой области спектра, основываясь на спектральных характеристиках близких по строению соединений [14]. Опираясь на эти факты, можно сделать вывод, что соединения **2a–j** при нагревании обратимо диссоциируют до соединений **1a–j** и тиобензамида.

Исследована противомикробная активность синтезированных соединений (**2a, i**) на микроорганизмах *Mycobacterium avium* и *Staphylococcus aureus*. Проведенные исследования показали, что соединения (**2a, i**) проявляют выраженное ингибирующее действие относительно штаммов *Mycobacterium avium*, а соединения (**2c, 2d, 2e**) обладают бактерицидным эффектом в отношении штамма *Staphylococcus aureus* (табл. 2).

Таблица 2
Противомикробные синтезированных свойства соединений

Соединение	<i>Mycobacterium avium</i>	
	МИК (мкг/мл)	
2a	31,2	
2i	7,8	
	<i>St. aureus</i>	
	МИК (мкг/мл)	МБК (мкг/мл)
2e	15,6	62,5
2d	15,6	62,5
2c	7,8	62,5

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker Avance III HD 400 в ДМСО-*d*₆, внутренний стандарт – ГМДС. ИК-спектры записывали на спектрофотометре SpectrumTwo в виде пасты в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube. Оптимизацию условий реакций проводили методами ЯМР ^1H -спектроскопии (на приборе Bruker Avance III HD 400) и ультра-ВЭЖХ (на приборе Waters ACQUITY UPLCI-Class, колонка Acquity UPLC BEH C18 1.7 мкм, подвижные фазы – ацетонитрил–вода, скорость потока 0.6 мл/мин, УФ-детектор ACQUITY UPLC PDA eλ Detector, масс-детектор XevoTQD, ионизация пробы электрораспылением в режиме регистрации положительных ионов, температура источника 150°C, напряжение на капилляре 3500–4000 В, напряжение на конусе 20–70 В, температура испарения 150–300°C). Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на пластинках Sorbfil и Merck Silica gel 60 F₂₅₄, элюенты – толуол, этилацетат, толуол-этилацетат, 5:1, проявляли парами йода и УФ-излучением 254 нм. Исходные пирролдионы **1a–j** синтезировали взаимодействием соответствующих енаминов с оксалилхлоридом по ранее описанным методикам [13].

9-Бензоил-8-гидрокси-6-(2-гидрокси-фенил)-2-фенил-1-гиа-3,6-диазаспиро[4.4]-нон-2,8-диен-4,7-дион (2a). К суспензии соединения **1a** (0.5 г, 1.6ммоль) в 15 мл сухого толуола добавили тиобензамид (0.22 г, 1.6 ммоль), кипятили 20 мин (до исчезновения фиолетовой окраски), охлаждали, образовавшийся осадок бело-желтого цвета

отфильтровывали. Выход: 0.59 г (84 %), т.пл. 194–195°C (толуол, разл.). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3436 (O–H), 1712, 1697 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1674 (COPh). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 6.78 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 6.93 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.21 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.50–7.65 м (5H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.74–7.82 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.00 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.81 уш.с (1H, $\text{OH}_{\text{фенол.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 82.9 (C^5), 114.5 (C^9), 116.6, 117.0, 119.4, 120.3, 128.2 (2C), 128.4 (2C), 128.8 (2C), 128.9, 129.5 (2C), 130.8, 131.3, 132.9, 135.9, 137.2, 154.1 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 154.7 (C^7), 165.2 (C^2), 187.5 (C^4), 187.7 (COPh), 194.2 (C^8). Найдено, %: С 65.69; Н 3.63; N 6.20. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 65.78; Н 3.53; N 6.14.

Соединения (2b-j) синтезированы аналогично.

8-Гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-фенил-9-(4-этоксibenzoил)-1-тиа-3,6-диаза-спиро[4.4]нон-2,8-диен-4,7-дион (2b). Выход: 0.63 г (82 %), т.пл. 198–199°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3438 (O–H), 1724, 1692 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1663 (COAr). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 1.36 т (3H, CH_3 , J 7.0 Гц), 4.14 к (2H, OCH_2 , J 7.0 Гц), 6.78 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 6.91 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.03 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.21 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.57 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.74–7.83 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.99 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.79 уш.с ($\text{OH}_{\text{фенол.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 14.5 (OCH_2CH_3), 63.6 (OCH_2CH_3), 82.9 (C^5), 113.9 (2C), 117.0 (C^9), 117.4, 119.3, 120.4, 128.5 (2C), 128.9, 129.4, 129.5 (2C), 130.8, 131.3, 131.5 (2C), 135.9, 152.5 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 154.7 (C^7), 162.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$ OEt), 165.3 (C^2), 186.1 (C^4), 187.4 (COPh), 193.9 (C^8). Найдено, %: С 64.77; Н 3.99; N 5.49. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 64.79; Н 4.03; N 5.60.

9-Бензоил-8-гидрокси-6-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенил-1-тиа-3,6-диаза-спиро[4.4]нон-2,8-диен-4,7-дион (2c). Выход: 0.61 г (81 %), т.пл. 201–202°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3236 (O–H), 1744, 1709 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1669 (COPh). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 6.95 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.29 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.50–7.65 м (5H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.76–7.82 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.03 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 10.23 уш.с ($\text{OH}_{\text{фенол.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 82.7 (C^5), 116.8 (C^9), 118.6, 121.4, 121.9, 128.2 (2C), 128.6 (2C), 128.7, 128.9 (2C), 129.6 (2C), 130.8, 131.2, 132.9, 136.1, 137.1, 153.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 154.1 (C^7), 165.3 (C^2), 187.3 (C^4), 187.7 (COPh), 194.3 (C^8). Найдено, %: С 61.21; Н 3.04; N 5.79. $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 61.17; Н 3.08; N 5.71.

8-Гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-фенил-9-(4-хлорбензоил)-1-тиа-3,6-диаза-спиро[4.4]нон-2,8-диен-4,7-дион (2d). Выход: 0.61 г (81 %), т.пл. 198–199°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3515 (O–H), 1747, 1690 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1674 (COAr). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 6.78 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 6.91 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.21 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.55–7.61 м (4H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.75–7.83 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.00 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.84 уш.с ($\text{OH}_{\text{фенол.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 82.8 (C^5), 116.0 (C^9), 117.0, 119.4, 120.3, 128.3 (2C), 128.5 (2C), 128.9, 129.5 (2C), 130.7 (2C), 130.8, 131.2, 135.9, 136.0, 137.7, 154.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 154.9 (C^7), 165.1 (C^2), 186.4 (C^4), 187.5 (COPh), 194.3 (C^8). Найдено, %: С 61.19; Н 3.11; N 5.66. $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 61.17; Н 3.08; N 5.71.

9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-фенил-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нон-2,8-диен-4,7-дион (2е).

Выход: 0.69 г (83 %), т.пл. 189–190°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3516 (O–H), 1746, 1699 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1673 (COAr). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 6.78 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 6.92 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.21 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.57 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.71–7.79 м (5H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.00 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.80 уш.с (OH_{фенол.}). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 82.8 (C^5), 116.0 (C^9), 117.0, 119.3, 120.3, 126.7, 128.5 (2C), 128.8, 129.0, 129.5 (2C), 130.8, 130.8 (2C), 131.3 (2C), 135.9, 136.4, 154.7 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 155.1 (C^7), 165.1 (C^2), 186.5 (C^4), 187.5 (COPh), 194.3 (C^8). Найдено, %: С 56.11; Н 2.77; N 5.30. $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 56.09; Н 2.82; N 5.23.

8-Гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-метоксибензоил)-2-фенил-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нон-2,8-диен-4,7-дион (2ф). Выход: 0.61 г (81 %), т.пл. 187–188°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3503 (O–H), 1748, 1694 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1675 (COAr). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 3.87 с (3H, Me), 6.77 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 6.91 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.06 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.21 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.57 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.73–7.78 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.81–7.85 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.99 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.80 уш.с (OH_{фенол.}). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 55.6 (OCH₃), 82.9 (C^5), 113.6 (2C), 117.0 (C^9), 117.4, 119.4, 120.4, 128.5 (2C), 128.9, 129.5 (2C), 129.6, 130.8, 131.3, 131.5 (2C), 135.9, 152.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 154.7 (C^7), 163.3 ($\text{C}_{\text{аром.}}\text{OMe}$), 165.3 (C^2), 186.1 (C^4), 187.4 (COPh), 194.0 (C^8). Найдено, %: С 64.20; Н 3.77; N 5.70. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 64.14; Н 3.72; N 5.75.

8-Гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-9-(4-метилбензоил)-2-фенил-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нон-2,8-диен-4,7-дион (2г).

Выход: 0.63 г (87 %), т.пл. 203–205°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3352 (O–H), 1731, 1704 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1679 (COAr). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 2.40 с (3H, CH₃), 6.78 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 6.93 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.21 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.33 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.57 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.71–7.78 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.00 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.80 уш.с (OH_{фенол.}). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 21.2 (CH₃), 82.8 (C^5), 117.0 (C^9), 119.4, 120.3, 120.3, 128.4 (2C), 128.8 (2C), 128.9, 129.0, 129.1 (2C), 129.5 (2C), 130.8, 131.3, 134.5, 135.9, 143.5, 153.4 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 154.7 (C^7), 165.2 (C^2), 187.3 (C^4), 187.4 (COPh), 194.2 (C^8). Найдено, %: С 66.35; Н 3.89; N 5.92. $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 66.37; Н 3.86; N 5.95.

9-Бензоил-8-гидрокси-6-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-2-фенил-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нон-2,8-диен-4,7-дион (2h).

Выход: 0.64 г (83 %), т.пл. 226–227°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3180 (O–H), 1743, 1705 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1667 (COPh). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 7.11 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.49–7.65 м (5H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.74–7.82 м (3H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.93 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.02 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.15 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 11.68 уш.с (OH_{фенол.}). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ , м.д.: 82.7 (C^5), 116.7 (C^9), 117.4, 120.7, 120.3, 125.8, 126.9, 128.2(2C), 128.6 (2C), 128.9 (2C), 129.5 (2C), 131.2, 132.9, 136.1, 137.2, 139.2, 154.2 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 161.4 (C^7), 165.6 (C^2), 187.2 (C^4), 187.6 (COPh), 194.0 (C^8). Найдено, %: С 59.90; Н 3.04; N 8.39. $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 59.88; Н 3.02; N 8.38.

Этил 8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-4,7-диоксо-2-фенил-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нон-2,8-диен-9-карбоксилат (2i). Выход: 0.57 г (84 %), т.пл. 190–192°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3287 (O–H), 1728, 1713 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1694 (COOEt). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 1.08 т (3H, OCH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 4.11 м (2H, OCH_2CH_3), 6.76 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 6.87–6.90 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.17–7.21 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.59 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.78 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.99–8.02 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.81 уш.с ($\text{OH}_{\text{фенол.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 13.9 (OCH_2CH_3), 60.3 (OCH_2CH_3), 82.4 (C^5), 108.8 (C^9), 117.0, 119.3, 120.3, 128.5 (2C), 129.0, 129.6 (2C), 130.8, 131.3, 136.2, 154.6 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 155.6 (C^7), 160.9 (COOEt), 164.3 (C^2), 187.2 (C^4), 195.5 (C^8). Найдено, %: С 59.45; Н 3.83; N 6.62. $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 59.43, Н 3.80, N 6.60.

Этил 6-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-8-гидрокси-4,7-диоксо-2-фенил-1-тиа-3,6-диазаспиро[4.4]нон-2,8-диен-9-карбоксилат (2j). Выход: 0.62 г (85 %), т.пл. 183–185°C (толуол, разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3264 (O–H), 1738, 1715 ($\text{C}^4=\text{O}$, $\text{C}^7=\text{O}$), 1691 (COOEt). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 1.08 т (3H, OCH_2CH_3 , J 7.1 Гц), 4.11 м (2H, OCH_2CH_3), 6.92 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.27 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.59–7.63 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.81 м (1H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.05 м (2H, $\text{H}_{\text{аром.}}$), 10.22 уш.с ($\text{OH}_{\text{фенол.}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (126 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 13.9 (OCH_2CH_3), 60.4 (OCH_2CH_3), 82.2 (C^5), 108.8 (C^9), 118.6, 121.3, 121.9, 128.6 (2C), 128.8, 129.6 (2C), 130.8, 131.2, 136.3, 153.9 ($\text{C}_{\text{аром.}}$), 155.5 (C^7), 160.9 (COOEt), 164.4 (C^2), 187.0 (C^4), 195.5 (C^8). Найдено, %: С 54.97; Н

3.30; N 6.11. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 54.95, Н 3.32, N 6.13.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 4.6774.2017/8.9) и Правительства Пермского края (конкурс научных школ, конкурс МИГ).

Библиографический список

1. Бабеньшева А.В., Масливец В.А., Масливец А.Н. Спиرو-гетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием тиомочевины // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, вып. 10. С. 1579–1580.
2. Бубнов Н.В., Денисламова Е.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Спиرو-гетероциклизация 5-метоксикарбонил-1H-пиррол-2,3-диона под действием дифенилгуанидина // Журнал органической химии. 2010. Т. 46, вып. 12. С. 1876–1877.
3. Бубнов Н.В., Денисламова Е.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-Диоксогетероциклы: LXXV. Реакции метил 1-арил-3-бензоил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилатов под действием дифенилгуанидина. Кристаллическая и молекулярная структура 9-бензоил-8-гидрокси-2-имино-6-(4-метилфенил)-1,3-дифенил-1,3,6-триазоспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-диона // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, вып. 4. С. 526–528.
4. Тутынина Н.М., Таирова Л.Ф., Масливец А.Н. Прямая спиру-гетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием дифенилгуанидина // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, вып. 8. С. 1232–1233.

5. Рачева Н. Л., Алиев З. Г., Масливец А. Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LX. взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с циклическими энгидразинокетонами. Кристаллическая и молекулярная структура 1-*m*-нитробензоиламино-6,6-диметил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3'-бензоил-4'-гидрокси-1'-*o*-гидроксифенил-5'-оксо-2',5'-дигидро-1'*H*-пиррола) // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, вып. 6. С. 848–851.
6. Рачева Н. Л., Алиев З. Г., Масливец А. Н. Spiro-гетероциклизация пирроло[2,1-*c*]-[1,4]бензоксазин-1,2,4-триона под действием циклического энгидразина // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, вып. 6. С. 943–944.
7. Бабеньшева А. В., Лисовская Н. А., Масливец А. Н. Spiro-бис-гетероциклизация 1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием 3,4-диаминофуразана // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, вып. 4. С. 634–635.
8. Дмитриев М. В., Силайчев П. С., Слепухин П. А., Масливец А. Н. Рециклизация 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-диона под действием тиомочевины. // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, вып. 4. С. 620–622.
9. Кобелев А.И., Степанова Е.Е., Дмитриев М.В., Масливец А.Н., Денисламова Е.С. Spiрогетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензида. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] // Журнал органической химии. 2018. Т. 54, вып. 5. С. 761–765.
10. Gudmundsdottir A.D., Liebman J.F. Paradigms and paradoxes: The energetics of N-acylimines // Structural Chemistry. 2005. Vol. 16, № 2. P. 155-157.
11. Singh P., Kumar A., Kaur S., Kaur J., Singh H. The bioinspired design of a reagent allows the functionalization of C α -H of α,β -unsaturated carbonyl compounds via the Baylis–Hillman chemistry under ambient conditions. // Chemical Communications. 2016. Vol. 52, № 14. P. 2936–2939.
12. Dubovisev A.Yu., Silaichev P.S., Nazarov M.A., Dmitriev M.V., Maslivets A.N., Rubin M. Spiro-condensation of 5-methoxycarbonyl-1*H*-pyrrole-2,3-diones with cyclic enoles to form spiro substituted furo[3,2-*c*] -coumarins and quinolines. // RSC Advances. 2016. Vol. 6, № 88. P. 84730–84737.
13. Масливец А.Н., Машевская И.В., Смирнова Л.И., и др. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. Синтез 3-ароил-1,2-дигидро-4*H*-пирроло[5,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов и их взаимодействие с водой и спиртам // Журнал органической химии. 1992. Т. 28, вып. 12. С. 2545–2553.
14. Advanced Chemistry Development, Inc. Spectrum ID 9SYNT84A_198.H. CAS 2905-48-8.

References

1. Babenysheva A.V., Maslivets V.A., Maslivets A.N. (2007), "Spiro-heterocyclization of pyrrolobenzoxazinetriones effected by

- thiourea", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 43, no 10, pp. 1577–1578.
- Bubnov N.V., Maslivets A.N., Denislamova E. S., Aliev Z.G. (2007), "Spiro heterocyclization of methyl 3-aryl-1-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates by the action of diphenylguanidine", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 46, no 12, pp. 1891.
 - Bubnov N.V., Maslivets A.N., Denislamova E. S., Aliev Z.G. (2011), "Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LXXV.* Reaction of Methyl 1-Aryl-3-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates with 1,3-Diphenylguanidine. Crystalline and Molecular Structure of 9-Benzoyl-8-hydroxy-2-imino-6-(4-methylphenyl)-1,3-diphenyl-1,3,6-triazaspiro-[4.4]non-8-ene-4,7-dione", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 47, no 4, pp. 523–526.
 - Tutylnina N.M., Tairova L.F., Maslivets A.N. (2014), "Direct Spiro Heterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones under the Action of Diphenylguanidine", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 50, no 8, pp. 1218–1219.
 - Racheva N.L., Aliev Z.G., Maslivets A.N. (2008), "Five-Membered 2,3-Dioxo Heterocycles: LX.* Reaction of 3-Aroyl-1*H*-pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with Cyclic Enehydrazino Ketones. Crystalline and Molecular Structure of *N*-[3'-Benzoyl-4'-hydroxy-1'-(2-hydroxyphenyl)-6,6-dimethyl-2,4,5'-trioxo-1',4,5,5',6,7-hexahydrospiro[indole-3,2'-pyrrol]-1(2*H*)-yl]-3-nitrobenzamide", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 44, no 6, pp. 836–839.
 - Racheva N.L., Aliev Z.G., Maslivets A.N. (2008), "Spiro-Heterocyclization of Pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-trione by the Action with Cyclic Enehydrazine", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 44, no 6, pp. 937–938.
 - Babenysheva A.V., Lisovskaya N.A., Maslivets A.N. (2007), "Spiro Heterocyclization of 1*H*-Pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with Furazan-3,4-diamine", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 43, no 4, pp. 633–634.
 - Dmitriev M.V., Silaichev P.S., Slepukhin P.A., Maslivets A.N. (2011), "Recyclization of isopropyl 2-(1-aryl-4,5-dioxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrrol-3-yl)-2-oxoacetates by the action of thiourea", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 47, no 4, pp. 627–629.
 - Kobelev A.I., Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Denislamova E.S., Maslivets A.N. (2018), "Spiroheterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones under the Action of Thiobenzamide. Synthesis of Spiro[thiazolo-5,2'-pyrroles]", Russian Journal of Organic Chemistry. Vol. 54, no 5, pp. 766–770.
 - Gudmundsdottir A.D., Liebman J.F. (2005), "Paradigms and paradoxes: The energetics of *N*-acylimines", Structural Chemistry. Vol. 16, no. 2, pp. 155-157.
 - Singh P., Kumar A., Kaur S., Kaur J., Singh H. (2016), "The bioinspired design of a reagent allows the functionalization of C_{α} -H of α,β -

unsaturated carbonyl compounds via the Baylis–Hillman chemistry under ambient conditions", *Chemical Communications*. Vol. 52, no. 14, pp. 2936–2939.

12. Dubovtsev A. Yu., Silaichev P. S., Nazarov M. A., Dmitriev M. V., Maslivets A. N., Rubin M. (2016) "Spiro-condensation of 5-methoxycarbonyl-1*H*-pyrrole-2,3-diones with cyclic enoles to form spiro substituted furo[3,2-*c*]-coumarins and quinolines", *RSC Advances*. Vol. 6, no. 88. pp. 84730–84737.

13. Maslivets A. N., Mashevskaya I. V., Smirnova L. I., Krasnykh O. P., Shurov S. N., Andreychikov Yu. S. (1992), "Pyatichlennye 2,3-dioksoheterocikly. Sintez 3-aroil-1,2-digidro-4*H*-pirrolo[5,1-*c*][1,4]benzoksazin-1,2,4-trionov i ih vzaimodejstvie s vodoj i spirtami", *Zhurnal organicheskoy himii*. Vol. 28, no. 12, pp. 2545–2553.

14. Advanced Chemistry Development, Inc. Spectrum ID 9SYNT84A_198.H. CAS 2905-48-8.

Об авторах

About the authors

Масливец Андрей Николаевич,
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой органической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
koh2@psu.ru

Maslivets Andrey Nikolaevich,
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,
Perm, Russia
koh2@psu.ru

Кобелев Александр Иванович,
аспирант 2-го курса химического факультета
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
sanarazderban@mail.ru

Kobelev Alexandr Ivanovich,
postgraduate student
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,
Perm, Russia
sanarazderban@mail.ru

Баландина Светлана Юрьевна,
Заведующая НИЛ «Бактерицид»
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614090, г. Пермь, ул. Букирева, 15
bactericid@yandex.ru

Balandina Svetlana Yurievna,
Head of Scientific Laboratory "Bactericide"
614090, Perm State University, 15, Bukireva St.,
Perm, Russia
bactericid@yandex.ru

Информация для цитирования

Кобелев А.И., Баландина С.Ю., Масливец А.Н. Термическая диссоциация и биологическая активность продуктов спиро-гетероциклизации пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензамида // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 289–301. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-289-301.

Kobelev A. I., Balandina S. Iu., Maslivets A. N. Termicheskaia dissotsiatsiia i biologicheskaiia aktivnost produktov spiro-geterotsiklizatsii pirrolobenzoksazintrionov pod deistviem tiobenzamida [Thermal dissociation and biological activity of the products of spiro-heterocyclization of pyr-rolobenzoxazinetriones under the action of thiobenzamide] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 289–301 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-289-301.

УДК 544.012; 544.344; 547.791.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-302-309

С.А. Заболотных

Институт технической химии, Пермь, Россия

**РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ СИСТЕМА
ВОДА – АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА – 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛ**

Изучена растворимость в системе вода – алкилбензолсульфокислота – 1,2,3-бензотриазол при 75°C. На построенной фазовой диаграмме обнаружена область двухфазного жидкого равновесия, существующая в широких интервалах содержаний компонентов. Исследовано влияние неорганических высаливателей и аммиака на фазовое состояние системы при выбранных оптимальных условиях. Рассмотрена возможность экстракции ионов меди (II) из высокоминерализованных растворов.

Ключевые слова: алкилбензолсульфокислота; 1,2,3-бензотриазол; экстракция; водные расслаивающиеся системы

S.A. Zabolotnykh

Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

**EXFOLIATING SYSTEM
WATER – ALKYL BENZENESULFONIC ACID – 1,2,3-BENZOTRIAZOLE**

The solubility in the water – alkylbenzenesulfonic acid – 1,2,3-benzotriazole system at 75°C was studied. The region of two-phase liquid equilibrium existing in wide intervals of component contents was found on the constructed phase diagram. The effect of inorganic salting agents and ammonia on the phase state of the system under selected optimal conditions was studied. The possibility of copper (II) ions extraction from highly mineralized solutions was investigated.

Keywords: alkylbenzene sulfonic acid; 1,2,3-benzotriazole; extraction; aqueous exfoliating systems

Введение

Известен широкий перечень экстракционных систем на основе анионогенных ПАВ (АПАВ), расслаивающихся на две жидкие фазы вследствие различных причин: изменение кислотности, нагревание, введение высаливателей, химическое взаимодействие в системе [1–3]. Применение подобных систем в практике аналитической химии позволяет повысить безопасность процесса экстракции вследствие исключения из него легколетучих, токсичных и горючих органических растворителей без ухудшения количественных характеристик метода.

В связи с тем, что в своей структуре АПАВ имеют анионную группу (POO^- , SO_3^- , SO_2^-), они обладают способностью к формированию ионных ассоциатов с положительно заряженными соединениями, например с ионами катионогенных ПАВ (КПАВ) [4], положительно заряженными соединениями [5] и комплексными ионами [6], которые затем выделяются в отдельную жидкую фазу. Данные системы можно сравнивать с системами на основе органических кислот (например, нафталин-2-сульфо кислота, монохлоруксусная, пирокатехин) и органических оснований (антипирин или его производное, дифенилгуанидин), расслаивающимися в результате химического взаимодействия [7–9]. Нами рассмотрена возможность применения АПАВ алкилбензолсульфокислоты в качестве кислотного компонента подобных систем.

Ранее установлена возможность расслаивания в системе с алкилбензолсульфокислотой и антипирином без введения неорганической кислоты [10]. Область расслаивания существует в широких интервалах содержаний компо-

нентов, установлены условия количественного извлечения ионов Tl (III), Fe (III), Sc (III) и Ga(III) из хлороводородных растворов, а также тиоцианатных комплексов Co (II), Cu (II), Zn (II) и Fe (III) из сернокислых растворов. При исследовании влияния органического комплексообразующего реагента 1,2,3-бензотриазола [11] на водные растворы алкилбензолсульфокислоты также установлена возможность существования двухфазного жидкого равновесия в отсутствие неорганической кислоты [12]. В связи с этим изучены фазовые равновесия в системе вода – алкилбензолсульфокислота – 1,2,3-бензотриазол.

Экспериментальная часть

В работе использовали анионогенное ПАВ: алкилбензолсульфокислоту (АБСК, общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, где $n = 10\text{--}14$, ТУ 2481-026-05766480-2006); 1,2,3-бензотриазол (БТА, ч.); концентрированную серную и хлороводородную кислоту «ч.д.а.»; уротропин «ч.»; концентрированный раствор аммиака «ч.д.а.»; уксусную кислоту «х.ч.»; хлориды аммония «ч.д.а.», калия «х.ч.» и натрия «х.ч.», сульфаты аммония и натрия «х.ч.»; сульфат меди 5-водный «х.ч.». Растворы солей готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде.

При графическом изображении диаграммы растворимости и проведении расчетов за вершину, отвечающую АБСК, принят технический продукт без пересчета на чистое вещество. Изученная система является условно трехкомпонентной, так как АБСК представляет собой смесь гомологов и имеет в своем составе технологические примеси. Системы построены при 75°C , выбор температуры обу-

словлен целесообразностью снижения вязкости растворов АБСК и, как следствие, сокращения времени установления равновесия в расслаивающихся смесях.

Регистрацию фазовых переходов проводили визуально. В чистые, сухие и взвешенные пробирки вносили рассчитанные количества АБСК, БТА и дистиллированной воды, общая масса смеси составляла 5 г (погрешность аналитических весов – 0,0002 г), термостатировали при 75°C в течение 30 мин при постоянном перемешивании и определяли фазовый состав.

Для исследования влияния неорганических солей, уротропина, аммиака или уксусной кислоты к 1,0 мл раствора, содержащего (мас. %): 50 АБСК, 35 БТА и 15 воды ($\rho = 0,93$ г/мл), добавляли рассчитанные количества добавок и доводили объем смеси до 10 мл дистиллированной водой. После термостатирования при 75°C определяли фазовый состав. По результатам исследований выбирали оптимальные количества реагентов, позволяющие получить расслаивающиеся смеси с соотношением фаз, наиболее подходящим для экстракции.

Изучение влияния высаливателя на распределение ионов меди (II) проводили, помещая в градуированные пробирки по 1 мл 0,1 моль/л раствора соли CuSO_4 , 1,0 мл раствора, содержащего (мас. %): 50 АБСК, 35 БТА и 15 воды, рассчитанные количества высаливателя и доводили общий объем системы до 10 мл дистиллированной водой. Смеси перемешивали и выдерживали при 75°C до просветления фаз. После чего фазы разделяли и определяли остаточное содержание ионов металла в рафинате на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией.

Результаты и обсуждение

Для определения концентрационных границ областей системы вода – АБСК – БТА при 75°C использовали четыре ряда сечений:

1. Проведенных из вершины воды на сторону «АБСК – БТА» при соотношениях АБСК : БТА (мас.%), равных 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30.
2. Проведенных из вершины АБСК на сторону «вода – БТА» при соотношениях вода : БТА (мас.%), равных 25:75, 50:50, 75:25.
3. Проведенных из вершины БТА на сторону «вода – АБСК» при соотношениях вода : АБСК (мас.%), равных 95:5, 90:10, 85:15, 80:20.
4. Изогидрические сечения при содержании воды 10, 30, 50, 80 мас.%.

На полученной диаграмме растворимости обнаружены области: ненасыщенных растворов (L), двухфазного жидкого равновесия (L_1+L_2), кристаллизации БТА (L+S) (рис. 1). Отличительной особенностью смесей является сохранение расслаивания при их охлаждении до комнатной температуры. Двойная система БТА – вода расслаивается при содержании БТА 5–83 мас. %. Алкилбензолсульфокислота выступает в роли гомогенизатора, максимальное ее содержание в расслаивающихся смесях – 56 мас.%. Пригодные для экстракции двухфазные смеси можно получить путем разбавления смесей АБСК и БТА, содержащих менее 17 мас.% воды. Поэтому для последующих исследований готовили раствор состава, мас.%: АБСК – 50, БТА – 35, вода – 15 и брали 1,0 мл с последующим разбавлением до объема 10,0 мл.

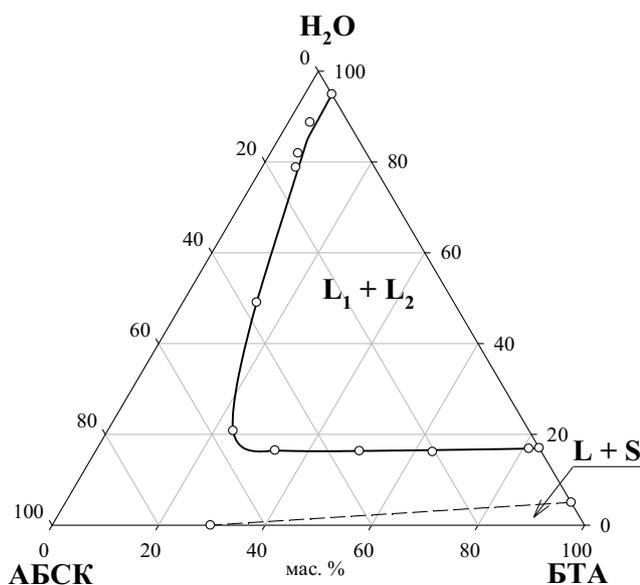


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы вода – АБСК – БТА при 75°C

В отсутствие неорганических высаливателей и кислот органическая фаза находится внизу, ее объем составляет 0,5 мл, рН равновесной водной фазы – 1,96. Расслаивание сохраняется при введении серной и хлороводородной кислот до концентрации 4,0 моль/л. Найдены условия количественного извлечения ионов палладия (II), меди (II), никеля (II) и кобальта (II) [12], а также возможность селективного извлечения ионов Pd (II) в присутствии избытка ионов цветных металлов [13]. Также предложена методика экстракционно-фотометрического определения Cu (II) с БТА в среде 0,3 моль/л HCl [14]. Введение аммиака, уротропина и уксусной кислоты выше 0,1 моль/л приводит к гомогенизации системы.

Хлориды и сульфаты щелочных металлов или аммония применяются в качестве высаливателей в системах с различными ПАВ [3]. Помимо этого они способствуют расслаиванию в системах с ионными ассоциатами АПАВ и КПАВ [15] или химическим взаимодействием [16, 17]. Введение в системы неорганиче-

ских солей расширяет концентрационные границы существования области двухфазного жидкого равновесия, уменьшает время расслаивания. Нами рассмотрены: хлориды калия, натрия и аммония, сульфаты натрия и аммония. Введение высаливателей приводит к уменьшению времени установления равновесия и увеличению объема органической фазы до 1,2 мл. При содержании высаливателей более 2,0 моль/л в смесях наблюдается смена положений фаз. Расслаивание сохраняется до содержания солей, близких к значениям их растворимости. При концентрации высаливателей 1,5–2,0 моль/л из-за близости значений плотностей фаз разделение фаз затруднено.

Наличие области расслаивания при высоких содержаниях неорганических высаливателей позволяет рассмотреть возможность извлечения ионов металлов из растворов с высоким содержанием солей. Ранее установлено, что в отсутствие кислот возможна количественная экстракция ионов Cu (II), поэтому влияние содержания неорганических солей на экстракцию изучено на примере ее извлечения. Интервал содержаний сульфата натрия по сравнению с остальными солями был уже, в связи с этим распределение в системах с ним рассмотрено не было. Как видно из рис. 2, введение высаливателей практически не влияет на экстракцию ионов меди (II), которая сохраняется в интервале 88–95 %.

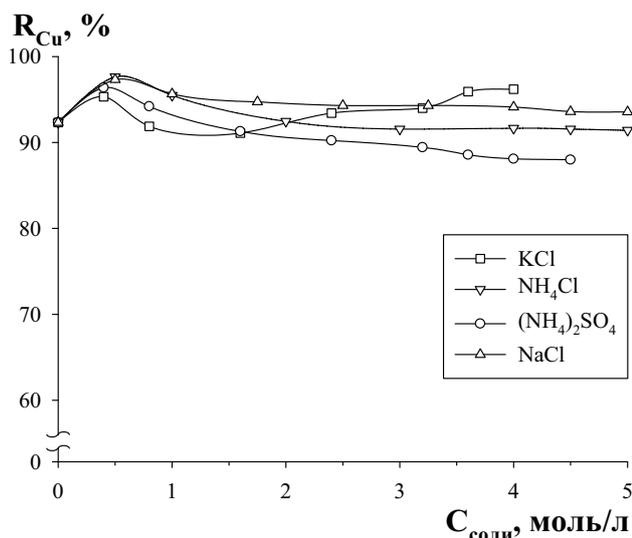


Рис. 2. Распределение 0,01 моль/л ионов Cu (II) в системе вода – АБСК – БТА

в зависимости от концентрации неорганических высаливателей

($n_{\text{АБСК}} = 0,001$ моль, $n_{\text{БТА}} = 0,003$ моль,
 $V_{\text{общ}} = 10,0$ мл)

Таким образом, введение в водные растворы АПАВ алкилбензолсульфокислоты 1,2,3-бензотриазола, обладающего основными свойствами, приводит к образованию двухфазных смесей. При оптимальных соотношениях компонентов полученные смеси пригодны для разделения и концентрирования ионов металлов из кислых и высокоминерализованных растворов. Система вода – АБСК – БТА может являться приемлемой альтернативой как традиционным экстракционным системам (поскольку не содержит токсичных и пожароопасных компонентов), так и изученным ранее расслаивающимся системам с химическим взаимодействием за счет использования доступной и недорогой АБСК.

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7.

Библиографический список

1. *Paleologos E.K.* Surfactant-Mediated Extraction Techniques. In: *The Application of Green Solvents in Separation Processes*. Elsevier 2017. P. 349–375.
2. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2015. № 1 (17). С. 30–43.
3. *Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2014. Вып. 1(13). С. 79–93.
4. *Teng H., Li N., Zhu X., Chen Y.* Extraction Separation of BSA in Aqueous Two-Phase Systems of Anionic and Cationic Surfactant Mixtures // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2011. Vol. 32, Is. 6. P. 828–833.
5. *Kumar S., Khan Z.A., Kabir-ud-Din.* Clouding Phenomenon in Ionic Micellar Solutions: Role of the Counterion // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2004. Vol. 7, № 4. P. 367–371.
6. *Yousefi S.M., Shemirani F.* Selective and Sensitive Speciation Analysis of Cr(VI) and Cr(III) in Water Samples by Fiber Optic-linear Array Detection Spectrophotometry after Ion Pair Based-surfactant Assisted Dispersive Liquid-liquid Microextraction // *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 254–255. P. 134–140.
7. *Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А.* Фазовые равновесия и константы распределения ионов металлов в системах диантипирилалкан – органическая кислота – хлороводородная кислота – вода // *Журнал физической химии*. 2014. Т. 88, № 7–8. С. 1239–1242.

8. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70, № 6. С. 563–576.
9. Темерев С.В., Петров Б.И., Савакова Ю.П. Групповое концентрирование ионов из кислых водных растворов легкоплавким экстрагентом // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 8. С. 727–732.
10. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А., и др. Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензолсульфокислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2017. Т. 10, № 4. С. 536–544.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
12. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А., Гилева К.О. Экстракция ионов Pd (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) и Zn (II) 1,2,3-бензотриазолом в системах на основе анионных ПАВ // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. Т. 62, вып. 7. С. 38–44.
13. Заболотных С.А., Гилева К.О., Леснов А.Е., Денисова С.А. Сравнение экстракционных возможностей систем на основе сульфанола, додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 4. С. 516–522.
14. Заболотных С.А., Денисова С.А., Маньлова К.О. Экстракционно-фотометрическое определение меди (II) с 1,2,3-бензотриазолом в системе вода – алкилбензолсульфокислота – хлороводородная кислота // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8, вып. 3 С. 292–299.
15. Елохов А.М., Богомолов Н.В., Денисова С.А., и др. Фазовые равновесия и экстракция катионов металлов в системах на основе синергетических смесей бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия и хлорида алкилбензилдиметиламмония // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2018. № 2. С. 206–210.
16. Дегтев М.И., Юминова А.А., Максимов А.С., Медведев А.П. Способ селективного отделения скандия (III) от иттрия и ряда редкоземельных элементов для его последующего определения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 11. С. 23–27.
17. Алексеева А.А., Бородулина Н.Д., Дегтев М.И. Об экстракции макроколичеств железа (III) в расслаивающихся системах антипирин – бензойная (салициловая) кислоты – вода // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, № 1. С. 28–38.

References

1. Paleologos, E.K. (2017), “Surfactant-Mediated Extraction Techniques”, in Pena-Pereira, F., Tobiszewski M. (ed.), *Application of Green Solvents in Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, pp. 349–375.
2. Elokho, A.M., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2015), “Anionic surfactants in extraction”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1 (17), pp. 30–43. (In Russ.).
3. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), “Surfactant gel extraction”, *Perm University Bulletin. Chemistry*, no. 1(13), pp. 79–93. (In Russ.).

4. Teng, H., Li, N., Zhu, X. and Chen Y. (2011), "Extraction Separation of BSA in Aqueous Two-Phase Systems of Anionic and Cationic Surfactant Mixtures", *Journal of Dispersion Science and Technology*. V. 32. Is. 6, pp. 828–833.
5. Kumar, S., Khan, Z.A. and Kabir-ud-Din (2004), "Clouding Phenomenon in Ionic Micellar Solutions: Role of the Counterion", *Journal of Surfactants and Detergents*. V. 7, no 4, pp. 367–371.
6. Yousefi, S.M. and Shemirani, F. (2013), "Selective and Sensitive Speciation Analysis of Cr(VI) and Cr(III) in Water Samples by Fiber Optic-linear Array Detection Spectrophotometry after Ion Pair Based-surfactant Assisted Dispersive Liquid-liquid Microextraction", *Journal of Hazardous Materials*. V. 254–255, pp. 134–140.
7. Degtev, M.I., Popova, O.N. and Yuminova, A.A. (2014), "Phase equilibria and distribution constants of metal ions in systems of diantipyrylalkane – organic acid – hydrochloric acid – water", *Journal of Physical Chemistry*. V. 88, no. 7-8, pp. 1239–1242. (In Russ.).
8. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2015), "Phase and extraction equilibria in aqueous exfoliating systems with protolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. V. 70, no. 6, pp. 563–576. (In Russ.).
9. Temerev, S.V., Petrov, B.I. and Savakova, Y.P. (2017), "Group concentration of ions from acidic aqueous solutions with a fusible extractant", *Journal of Analytical Chemistry*. V. 72, no. 8, pp. 727–732. (In Russ.).
10. Zabolotnykh, S.A., Zhelnina, V.O., Denisova, S.A., Elokhov, A.M. and Lesnov, A.E. (2017), "The Water – Antipyrine – Alkyl Benzene Sulfonic Acid Stratifying System to Extract Metal Ions", *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. V. 10, no. 4, pp. 536–544. (In Russ.).
11. Lurye Y.Y. (1971), *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry], Chimia, Moscow, Russia. (In Russ.).
12. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E., Denisova, S.A. and Gileva, K.O. (2019), "Extraction of Pd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) and Zn(II) ions with 1,2,3-benzotriazole in systems based on anionic surfactants", *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya"*. V. 62, no. 7, pp. 38–44. (In Russ.).
13. Zabolotnykh, S.A., Gileva, K.O., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2019), "Comparison of extraction capabilities of systems based on sulfonol, sodium dodecylsulfate or alkylbenzenesulfonic acids", *Russian Journal of Applied Chemistry*. V. 92, no. 4, pp. 516–522. (In Russ.).
14. Zabolotnykh, S.A. Denisova, S.A. and Manylova, K.O. (2018), "Extraction-photometric determination of copper (II) with 1,2,3-benzotriazole in the system water – alkylbenzenesulfonic acid – hydrochloric acid", *Perm University Bulletin. Chemistry*. V. 8, no. 3, pp. 292–299. (In Russ.).
15. Elokhov A.M., Bogomolov N.V., Denisova S.A., Kudryashova O.S. and Lesnov A.E. (2018), "Phase equilibria and extraction of metal cations in systems based on synergistic mixtures of potassium bis (alkylpolyoxyethylene) potassium phosphate and alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride", *Izvestiya Akademii nauk. Seriya Khimicheskaya*, no. 2, pp. 206–210. (In Russ.).

16. Degtev, M.I., Yuminova, A.A., Maksimov, A.S. and Medvedev, A.P. (2018), “The method of selective separation of scandium (III) from yttrium and a number of rare-earth elements for its subsequent determination”, *Factory Laboratory. Diagnostics of materials*. V. 84, no. 11, pp. 23–27. (In Russ.).
17. Alekseeva, A.A., Borodulina, N.D. and Degtev, M.I. (2017), “On the extraction of macroscopic quantities of iron (III) in exfoliating systems antipyrine – benzoic (salicylic) acid – water”, *Perm University Bulletin. Chemistry*. V. 7, no. 1, pp. 28–38. (In Russ.).

Об авторах

Заболотных Светлана Александровна,
младший научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов
Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
zabolotsveta@mail.ru

About the authors

Zabolotnykh Svetlana Aleksandrovna,
junior research assistant
Laboratory of organic complexing reagents
Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia
zabolotsveta@mail.ru

Информация для цитирования

Заболотных С.А. Расслаивающаяся система вода – алкилбензолсульфокислота – 1,2,3-бензотриазол // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 3. С. 302–309. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-3-302-309.

Zabolotnykh S.A. Rasslaivaiushchaisia sistema voda – alkilbenzolsulfokislota – 1,2,3-benzotriazol [Exfoliating system water – alkylbenzenesulfonic acid – 1,2,3-benzothiazole] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 3. P. 302–309 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-3-302-309.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ И ПРЕДОСТАВЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ»

В журнале «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Журнал публикует представленные в редакцию на русском и английском языках актуальные исследовательские работы, выполненные с применением современных методов, отвечающие профилю журнала, обладающие несомненной новизной, имеющие прикладное значение и теоретическое обоснование.

Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования, лицензионный договор, подписанный всеми авторами, список трех потенциальных рецензентов (Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, место работы, должность, электронная почта). Образец договора размещен на сайте press.psu.ru в разделе Вестник Пермского университета. Серия Химия – О нас – Отправка статей.

В статье должны сжато и четко излагаться современное состояние вопроса, цель работы, описание методики исследования и обсуждение полученных данных. Заглавие статьи должно полностью отражать ее содержание. Статьи должны быть тщательно отредактированы. Рекомендуется стандартизировать структуру статьи, используя подзаголовки **Введение, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение/выводы.**

Статьи и сопроводительные документы представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала press.psu.ru, а также направляются на адрес редакции в печатном виде.

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией
не рассматриваются и не возвращаются!**

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

Статья должна быть отпечатана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftWord версии 2007 или ниже. Формулы набираются в редакторе MicrosoftEquation версии 3.0 или ниже.

Размер страницы, используемый для написания статьи, – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см. Не допускается заполнения колонтитулов – они должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт.

Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полуторный. Обязательно нужно поставить автоматическую расстановку переносов.

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15.

В материалах должны использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), и относительные атомные массы элементов по шкале ^{12}C . В расчетных работах необходимо указывать используемые программы. При названии соединений следует использовать терминологию ИЮПАК. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше 1. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, названия рисунков – прямым светлым шрифтом, на один кегль меньше (10 пт).

В начале статьи слева курсивом набирается УДК, под индексом УДК полужирным шрифтом **И.О. Фамилия** авторов, следующей строкой – название организации (места работы), город, страна.

Заглавие статьи набирается прописными (большими) буквами полужирным шрифтом и форматировается по центру. Под этой информацией помещается аннотация статьи на русском языке, набранная светлым курсивом. После текста аннотации следует указать 4–6 ключевых слов (словосочетаний), характеризующих проблематику статьи (набрав их светлым прямым шрифтом).

Сразу после русского текста титульные данные на английском языке. Далее следует текст статьи.

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

Е.Н. Аликина, О.Ю. Александрова, П.М. Староверова, Э.С. Заплатина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО (III) – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ДИФЕНИЛГУАНИДИН В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследовано комплексобразование ионов железа (III) с салициловой кислотой и дифенилгуанидином в водно-органических растворах. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения железа. Различными методами установлены соотношения компонентов в комплексных соединениях.

Ключевые слова: салициловая кислота; дифенилгуанидин; комплексные соединения железа (III); водно-органические растворы.

E.N. Alikina, O.Yu. Aleksandrova, P.M. Staroverova, E.S. Zaplatina

Perm State University, Perm, Russia

**THE INVESTIGATION OF COMPLEXATION IN THE SYSTEM IRON (III) – SALICYLIC ACID
– DIPHENYLGUANIDINE IN WATER-ACETONE AND WATER-ETHANOL SOLUTIONS
BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD**

The complexation of iron (III) with salicylic acid and diphenylguanidine in an aqueous-organic solutions was investigated. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of iron were found. The ratio of components in complex compounds were defined by various methods.

Keywords: salicylic acid; diphenylguanidine; complex compounds of iron (III); aqueous-organic solutions.

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

Библиографический список должен быть расположен в порядке цитирования. В тексте статей указание на источник, помещенный в библиографическом списке, осуществляется следующим образом: в квадратных скобках указываются номер источника из библиографического списка. Например: [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в библиографическом списке оформляются в соответствии с ГОСТом Р 7.0.5–2008.

Примеры:

1. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1972. С. 52.
2. *Yungnickel I.L., Peter E.D., Polgar A. et al.* Organic Analysis. New York, 1953. Vol. 1. P. 127.
3. *Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
4. *Неводные растворители* / под ред. Т. Ваддингтона. М.: Химия, 1971. 369 с.
5. *Стрижов Н.К., Тюрина Л.В.* Экстракция металлов// Журнал органической химии. 1980. Т. 50, вып. 5. С. 1143–1147.

Сразу после библиографического списка размещается переводной пристатейный список литературы (**References**), оформленный в соответствии со стандартом Harvard (образец доступен на сайте ПГНИУ www.psu.ru в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы).

Пример:

References

1. Zabolotnykh, S.A., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2015), "Perm Liquid Extraction School: Formation and Development, *Bulletin of Perm Science Centre*, no. 3, pp. 51–60. (In Russ.).

2. *Diantipirilmethan i ego gomologi kak analiticheskie reagenty. Uchenye zapiski Permskogo universiteta* [Diantipyrylmethane and its homologues as analytical reagents. The researchers note. № 324]. (1974) Perm, SU. (In Russ.)
3. Petrov, B.I., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2015), "Phase and extraction equilibrium in aqueous systems with stratified proteolytic interaction", *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 70, no. 6. pp. 563–576. (In Russ.).
4. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), "Gel Extraction by surfactants", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 1 (13). pp. 79–93. (In Russ.).

После библиографических списков размещаются сведения об авторах статьи, содержащие следующие данные: Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, адрес, контактные телефон и(или) адрес электронной почты на русском и английском языках.

Пример:

Об авторах

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
alikina-en@yandex.ru

About the authors

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Analytical Chemistry
Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia, 614990.
alikina-en@yandex.ru

Александрова Ольга Юрьевна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Aleksandrova Ol'ga Jur'evna,
Student
Perm State University.
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 9 (2019)

Выпуск 3

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Онлайн-редакция *Н.С. Кистанова*

Дизайн обложки *И.В. Машевская*

Адрес учредителя и издателя:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-65-19;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 23.09.2019. Выход в свет 26.09.2019
Формат 60x84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 13,48. Тираж 500 экз. Заказ 143



Издательский центр

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография

Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке



Фото: Полудницин Анатолий