

Учредитель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение
«Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15)

В журнале публикуются результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии, в том числе по физико-химическому анализу многокомпонентных систем, направленному синтезу органических соединений, процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами, электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии, физико-химическим основам получения новых материалов.

Главный редактор:

Елохов Александр Михайлович, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Редакционный совет

Авдеев Ярослав Геннадиевич, д-р хим. наук, доцент, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва.

Ашихмина Тамара Яковлевна, д-р техн. наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, Вятский государственный университет, Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Киров.

Балакирев Владимир Федорович, д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, советник РАН, Заслуженный деятель науки и техники РФ, Лауреат Государственной премии РФ, Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург.

Введенский Александр Викторович, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж;

Данилов Вячеслав Петрович, д-р хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва.

Долганов Александр Викторович, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва, Саранск.

Ильин Константин Кузьмич, д-р хим. наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов.

Ким Дмитрий Гымнанович, д-р хим. наук, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск.

Майстренко Валерий Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Башкирский государственный университет, Уфа.

Решетников Сергей Максимович, д-р хим. наук, профессор, Удмуртский государственный университет, Ижевск.

Сайкова Светлана Васильевна, д-р хим. наук, доцент, Сибирский федеральный университет, Красноярск.

Сафармамдзода Сафармамд Муборакишо, д-р хим. наук, профессор, Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан.

Стрельников Владимир Николаевич, д-р техн. наук, профессор, чл.-корр. РАН, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь.

Улахович Николай Алексеевич, д-р хим. наук, профессор, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань.

Шкляев Юрий Владимирович, д-р хим. наук, профессор, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

Редакционная коллегия

Дегтев Михаил Иванович, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Зубарев Михаил Павлович, канд. хим. наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Кистанова Наталья Сергеевна, канд. хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Кудряшова Ольга Станиславовна, д-р хим. наук, профессор, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь

Леснов Андрей Евгеньевич, д-р хим. наук, «Институт технической химии УрО РАН» – филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь

Мазунин Сергей Александрович, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Масливец Андрей Николаевич, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Машевская Ирина Владимировна, д-р хим. наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь

Шеин Анатолий Борисович, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Шуров Сергей Николаевич, д-р хим. наук, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь.

Издание включено в национальную информационно-аналитическую систему «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

Подробные сведения о журнале, его редакционная политика и условия публикации размещены на интернет-сайте <http://press.psu.ru/index.php/chem>

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор). Свидетельство ПИ № ФС 77-66772 от 08.08.2016 г.

Founder: Perm State University (15, Bukirev st., Perm, 614990, Russia)

The journal publishes the results of original research and reviews on the main areas of chemistry, including the physico-chemical analysis of multicomponent systems, targeted synthesis of organic compounds, processes of metal ions complexation with organic ligands, electrochemical processes and corrosion protection, physical and chemical foundations synthesis new materials.

Chief Editor:

Aleksandr M. Elokhov, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

Editorial Board:

Yaroslav G. Avdeev, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Tamara Ya. Ashikhmina, Doctor of Engineering Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Vyatka State University, Institute of Biology of Komi Science Center of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Kirov, Russia.

Vladimir F. Balakirev, Doctor of Chemical Science, Professor, Corresponding member of RAS, Advisor of RAS, Honored Worker of Science and Technology of Russia, Laureate of the State Prize of the Russia, Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia.

Aleksandr V. Vvedenskii, Doctor of Chemical Science, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russia.

Vyacheslav P. Danilov, Doctor of Chemical Science, Professor, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia.

Aleksandr V. Dolganov, Candidat of Chemical Science, Associate Professor, Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia.

Konstantin K. Il'in, Doctor of Chemical Science, Professor, Honorary Worker of Russian Higher Education, Saratov State University, Saratov, Russia.

Dmitriy G. Kim, Doctor of Chemical Science, Professor, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia.

Valery N. Maistrenko, Doctor of Chemical Science, Professor, Bashkir State University, Ufa, Russia.

Sergei M. Reshetnikov, Doctor of Chemical Science, Professor, Udmurt State University, Izhevsk, Russia.

Svetlana V. Saykova, Doctor of Chemical Science, Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

Safarmamad M. Safarmamadzoda, Doctor of Chemical Science, Professor, Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan.

Vladimir N. Strelnikov, Doctor of Engineering Science, Professor, Corresponding member of RAS, Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Nikolay A. Ulakhovich, Doctor of Chemical Science, Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia.

Yuriy V. Shklyayev, Doctor of Chemical Science, Professor, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Editorial Staff:

Mikhail I. Degtev, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Mikhail P. Zubarev, Candidat of Chemical Sciences, Associate Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Natalya S. Kistanova, Candidat of Chemical Sciences, Perm State University, Perm, Russia.

Olga S. Kudryashova, Doctor of Chemical Science., Professor, Natural Science Institute of Perm State University, Perm, Russia.

Andrey E. Lesnov, Doctor of Chemical Science, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia.

Sergey A. Mazunin, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Andrey N. Maslivets, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Irina V. Mashevskaya, Doctor of Chemical Science, Professor, Perm State University, Perm, Russia.

Anatoly B. Shein, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

Sergey N. Shurov, Doctor of Chemical Science, Perm State University, Perm, Russia.

The journal is included in national information and analytical system «Russian Science Citation Index» (RISC).

Detailed information about the journal, its editorial policy and requirements for publication are provided at the website <http://press.psu.ru/index.php/chem>

The journal was registered in the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media (Roskomnadzor). The certificate ПИИ № ФС 77-66772, Aug. 08. 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

О.Ю. Каменщиков, А.А. Кетов, В.С. Корзанов, М.П. Красновских, И.Г. Мокрушин Получение металлических порошков кобальта термоллизом ацетата, оксалата и формиата кобальта (II)	5
С.А. Заболотных, С.А. Денисова Определение алкилбензолсульфокислоты в водных растворах	17
М.С. Денисов, О.Н. Гагарских, Т.А. Утушкина Пиридиниминовые комплексы палладия (II): синтез и ингибирование моноаминоксидазы	30
А.М. Елохов Закономерности распределения борной кислоты в системах на основе технических поверхностно-активных веществ и солей магния	59
Ю.Б. Ельчищева, К.С. Горбунова, П.Т. Павлов Физико-химические свойства N-(2-гидроксибензоил)-N'-(п-тозил)гидразина	71
В.И. Кичигин, А.Б. Шенин Об использовании тождественных эквивалентных схем при изучении кинетики реакции выделения водорода	82

CONTENTS

O.Yu. Kamenshchikov, A.A.Ketov, V.S. Korzanov, M.P. Krasnovskikh, I.G. Mokrushin Preparation of metallic cobalt powders by thermolysis of cobalt (II) acetate, oxalate and formate	5
S.A. Zabolotnykh, S.A. Denisova Determination of alkylbenzolsulphoic acid in aqueous solutions	17
M.S. Denisov, O.N. Gagarskikh, T.A. Utushkina Pyridylimine palladium(II) complexes: one-pot synthesis and monoamine oxidase inhibition	30
A.M. Elokhov Regularities of boric acid distribution in systems based on technical surfactant and magnesium salts	59
Y.B. Elchishcheva, K.S. Gorbunova, P.T. Pavlov Physico-chemical properties of N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosil)hydrazine	71
V.I. Kichigin, A.B. Shein On the use of equivalent circuits with identical impedance spectra in studying the kinetics of the hydrogen evolution reaction	82

УДК 546.732

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-5-16

О.Ю. Каменщиков¹, А.А. Кетов², В.С. Корзанов¹, М.П. Красновских¹, И.Г. Мокрушин¹¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТА ТЕРМОЛИЗОМ
АЦЕТАТА, ОКСАЛАТА И ФОРМИАТА КОБАЛЬТА (II)**

Исследовано термическое разложение формиата, ацетата и оксалата кобальта (II) методом синхронного термического анализа. Установлено, что во всех случаях конечным продуктом является металлический кобальт. Термогравиметрический анализ, совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией и масс-спектроскопией, позволил установить схемы термоллиза и газообразные продукты разложения солей. Определены условия получения порошкообразного металлического кобальта из солей карбоновых кислот. Методом электронной микроскопии определено, что размер частиц и структура металлических порошков зависят от вида исходной соли.

Ключевые слова: кобальт; термическое разложение; соли карбоновых кислот кобальта (II)

Поступила в редакцию 02.02.2021; после доработки 19.02.2021; принята к публикации 24.02.2021

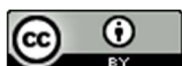
O.Yu. Kamenshchikov¹, A.A.Ketov², V.S. Korzanov¹, M.P. Krasnovskikh¹, I.G. Mokrushin¹¹Perm State University, Perm, Russia²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia**PREPARATION OF METALLIC COBALT POWDERS BY THERMOLYSIS
OF COBALT (II) ACETATE, OXALATE AND FORMATE**

The thermal decomposition of cobalt (II) formate, acetate, and oxalate was studied by synchronous thermal analysis. It is established that in all cases the final product is metallic cobalt. Thermogravimetric analysis combined with differential scanning calorimetry and mass spectroscopy made it possible to establish thermolysis schemes and gaseous products of salt decomposition. The conditions for obtaining powdered metallic cobalt from carboxylic acid salts are determined. It was determined by electron microscopy that the particle size and structure of metal powders depend on the type of initial salt.

Keywords: cobalt, thermal decomposition, salts of carboxylic acids of cobalt (II)

Received 02.02.2021; revised 19.02.2021; accepted 24.02.2021

© Каменщиков О.Ю., Кетов А.А., Корзанов В.С., и др., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
[Creative Commons «Attribution» \(«Атрибуция»\) 4.0 Всемирная.](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Металлические порошки находят широкое применение в промышленности [1, 2], в частности кобальт используется в качестве легирующего элемента преимущественно в виде порошка при производстве быстрорежущих сталей, твердых сплавов, износостойких покрытий, постоянных магнитов и изделий лакокрасочной промышленности. Наиболее распространенными методами производства кобальтового порошка являются восстановление оксидов и солей водородом, электролиз растворов солей кобальта [3, 4], а также диссоциация карбониллов [5]. Ранее предлагались способы получения порошков металлов распылением расплавов газовым потоком [6] и даже истиранием [7]. Интерес к получению порошка кобальта путем термического разложения солей карбоновых кислот связан с тем, что в условиях доступного аппаратного оформления исключаются недостатки других методов: применения высоких температур (как при восстановлении оксидов), существенные затраты энергии и времени, свойственные электролизу, и необходимость использования карбонила, являющегося при разложении источником больших объемов токсичного угарного газа. Положительными качествами термолиза являются простота и высокая чистота получаемого продукта, что позволяет расширить возможности его применения. Однако процесс требует выбора инертной среды, свойства которой влияют на характеристики получаемого порошка. Таким образом, целью исследования было определение термического режима образования металлического кобальта при термолизе ацетата, оксалата и формиата кобальта (II) и оценка структуры и размера частиц по-

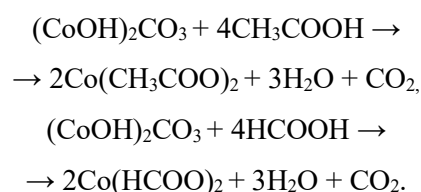
рошков, образующихся при термолизе в среде высококипящих углеводородов.

Следует отметить, что получение порошков различных металлов термолизом солей карбоновых кислот исследовалось и ранее [8–11], и сам способ не является новым, но интерес представляет выбор среды, в которой проводится процесс, так как в зависимости от ее природы, агрегатного состояния или физико-химических свойств могут быть получены порошки с различной структурой и размерами [12].

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований методом синхронного термического анализа поведения ацетата, оксалата и формиата кобальта (II) при температурах до 500°C. Используя данные синхронного термического анализа и масс-спектропии определены термические режимы получения порошкового кобальта из его солей. Строение и размеры частиц порошков металла, полученного из различных солей, определялись методом электронной микроскопии.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования были выбраны соли, позволяющие получить чистый кобальт в дисперсном состоянии. Ацетат и формиат кобальта (II) готовили путем растворения основного карбоната кобальта в карбоновых кислотах при 60°C по схемам:



Растворы упаривали до кристаллизации солей, которые сушили при 90°C.

Оксалат кобальта (II) получали обменной реакцией из раствора сульфата кобальта (II), осаждая раствором оксалата аммония по схеме $\text{CoSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CoC}_2\text{O}_4\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Осадок оксалата кобальта (II) отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 90°C. Полученные соли подвергали термическому исследованию.

Термический анализ, синхронизированный с масс-спектрометрией, проводили на приборе STA 449 F1 Jupiter производства фирмы NETZSCH (Германия), позволяющем проводить исследование образца с совместной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик, при одновременном определении газовых продуктов масс-спектрометром QMS 303 CF Aeolos того же производителя. Нагревание образцов проходило с постоянной скоростью (5 К/мин) в динамической азотной атмосфере (50 мл/мин), доступные температурные границы экспериментов 45–500°C, перед анализом проводилось вакуумирование печи с образцом, использовались корундовые тигли, выполнялась калибровка по реперным веществам, коррекция базовой линии по методике, поставляемой с прибором. Обработка результатов осуществлялась с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Оценку структуры образующихся порошков и оценку размеров частиц осуществляли, используя сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения SEM «НИТАСН» S-3400N (Япония) с рентгенфлуоресцентной приставкой для рентгеноспектрального микроанализа химического состава твердотельных образцов, с пределом обнаружения – около 1–2

мас. % и минимальной областью исследования – 1 мкм².

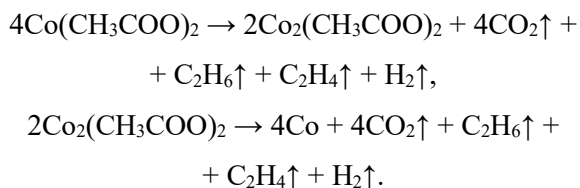
Результаты и их обсуждение

Термический анализ

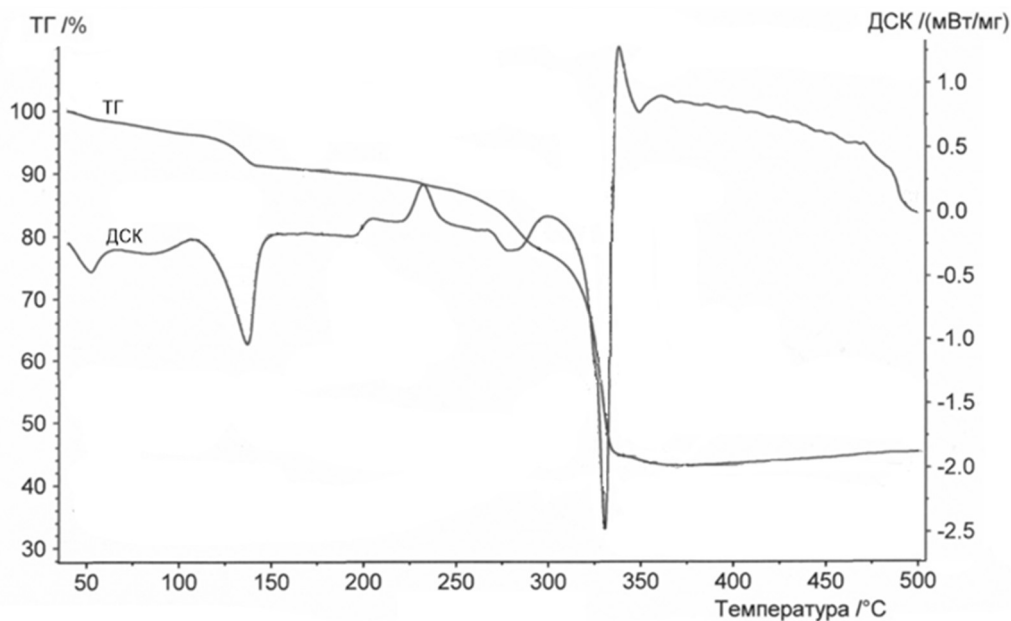
Термическая диссоциация ацетата кобальта (рис. 1) начинается с удаления воды как адсорбированной, так и кристаллизационной, обеспечивающего суммарную потерю массы 9,3 %. Эндотермическому эффекту, обусловленному удалением кристаллизационной воды в температурном интервале 113,9–141,8°C, с максимальной скоростью при 137,2°C, площадью – 155,4 Дж/г, соответствует приблизительно понижение массы на 5 %, отвечающее составу кристаллогидрата $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

При дальнейшем увеличении температуры при 196,9–239,9°C ДСК-зависимость регистрирует экзотермический эффект, максимум которого приходится на 230°C. Наблюдаемый эффект совпадает с постепенным снижением массы образца на 12,8 %, регистрируемой ТГ-кривой, и ростом содержания в газовой фазе углекислого газа, водяного пара, следов этана и этилена, что свидетельствует о начале окислительной деструкции соли. Далее интервале 300–345°C происходит быстрое разложение соли, достигающее максимальной скорости при 330,5°C с падением массы на 33,3 % и существенным ростом содержания углекислого газа, воды и незначительного – этана и едва определяемого этилена. Быстрая стадия разложения сопровождается регистрацией на ДСК-кривой сочетания противоположных тепловых эффектов – доминирующего, продолжительного по времени экзотермического, вызванного окислением продуктов разложения соли, и быстрого, но отчетливо выраженного эндотермического, обусловленного выходом

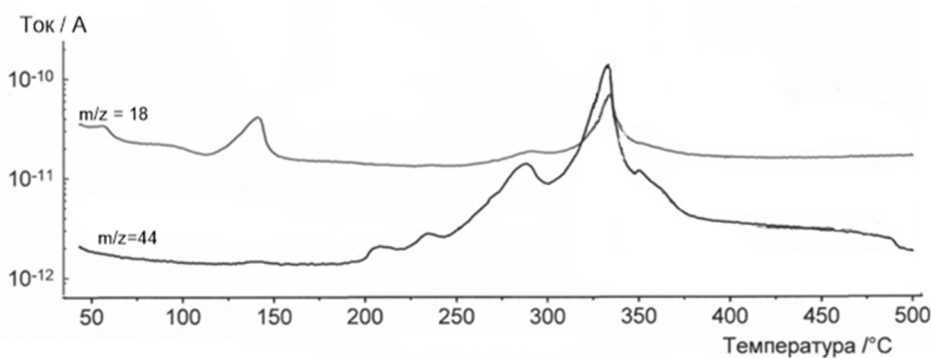
газообразных продуктов. Для рассматриваемых участков можно предположить две схемы последовательных реакций:



Регистрация воды обусловлена окислением водорода примесью кислорода в азоте. Существование соединений кобальта со степенью окисления +1 не противоречит химическим свойствам этого элемента [13], а предположение о существовании связи Co–Co в составе ацетата $\text{Co}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ обусловлено его валентными возможностями.



а



б

Рис. 1. Данные синхронного термического (а) и масс-спектрометрического (б) исследования ацетата кобальта (II)

При 345–364,6°C происходит плавное падение массы на 1,5 %, указывающее на возможное частичное осмоление органического кислотного остатка, обугливание и окисление, что

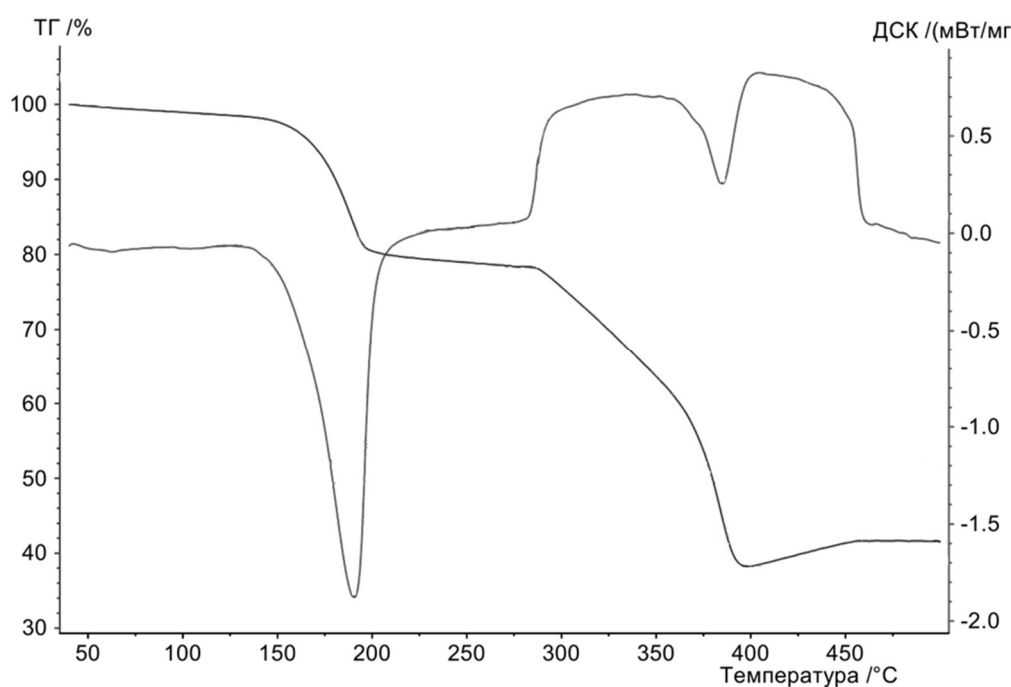
подтверждается регистрацией незначительного выделения углекислого газа и водяного пара.

Заключительная часть термограммы характеризуется повышением массы образца на 2,1 %, вызванного окислением металлического

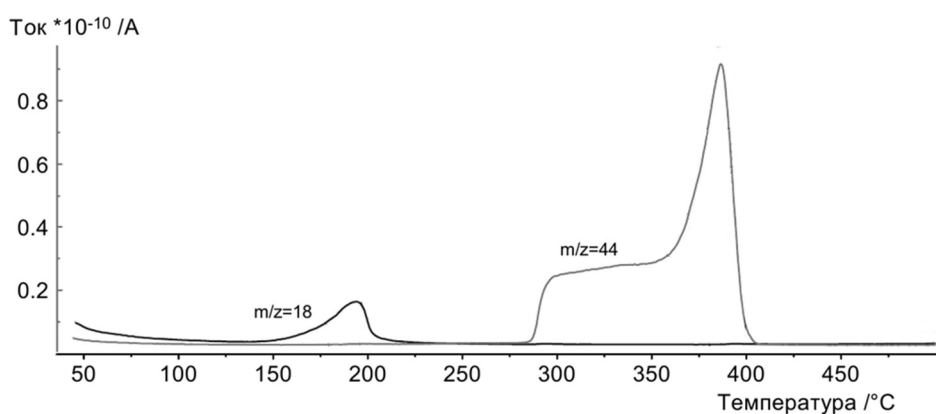
кобальта и возвращением ДСК-кривой из экзотермической области к базовой линии, что свидетельствует о завершении окисления металлического кобальта. Регистрируемые термограммой процессы окисления указывают на присутствие кислорода в используемом азоте.

Анализ термограммы оксалата кобальта (рис. 2) показывает, что первая стадия его термического разложения начинается удалением

кристаллизационной воды в интервале 161–198°C с максимальной скоростью при 190,5°C, понижением массы на 21,5 % и эндотермическим эффектом площадью 616,2 Дж/г. Сопоставление массовых долей удаляющейся воды и получающегося безводного оксалата отвечает составу исходного кристаллогидрата – $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



а

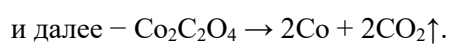
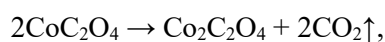


б

Рис. 2. Данные синхронного термического (а) и масс-спектрометрического (б) исследования оксалата кобальта (II)

Вторая стадия термической диссоциации начинается при 286,3°C и условно может быть разделена на медленную (до 370°C) и быструю (от 370 до 404,7°C). Стадия характеризуется потерей массы 40,2 %, Доминирующим является растянутый во времени экзотермический эффект, обусловленный окислением образующегося металлического кобальта, на который накладывается эндотермический эффект с экстремумом при 384,8°C, вызванный удалением углекислого газа.

Сложный механизм термолитиза оксалата на второй стадии, подтверждаемый ходом термогравиметрической кривой и характером выделения углекислого газа, указывает на возможность образования промежуточного соединения кобальта (+1) и в этом случае:

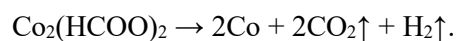


Нагревание от 404,7 до 465,1°C сопровождается ростом массы на 3,4 % и продолжением экзотермического эффекта, до завершения окисления кобальта. Выход ТГ-зависимости на участок постоянных значений совпадает с возвращением ДСК-кривой к базовой линии, что подтверждает прямую связь окисления кобальта с экзотермическим эффектом.

Термическая диссоциация формиата кобальта протекает в две стадии (рис. 3). Первая, обусловленная удалением кристаллизационной воды, начинается при 111,5°C, достигает максимальной скорости при 152,2°C и характеризуется эндотермическим эффектом площадью 681,3 Дж/г и потерей массы 21,2 %. Количество удаляющейся воды соответствует составу кристаллогидрата – $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Вторая стадия термической диссоциации осуществляется в интервале 248,6–271,6°C.

Стадия характеризуется потерей массы 39,1 %, доминирующим экзотермическим эффектом, на который накладывается эндотермический эффект с экстремумом при 254°C, вызванный удалением углекислого газа и воды. Вид дифференциальной термогравиметрической кривой и масс-спектрометрических кривых регистрации газообразных продуктов разложения, эндотермического эффекта и ДТГ-кривой указывают, как и в предыдущих случаях, на сложность этой стадии. Предполагаемые схемы:

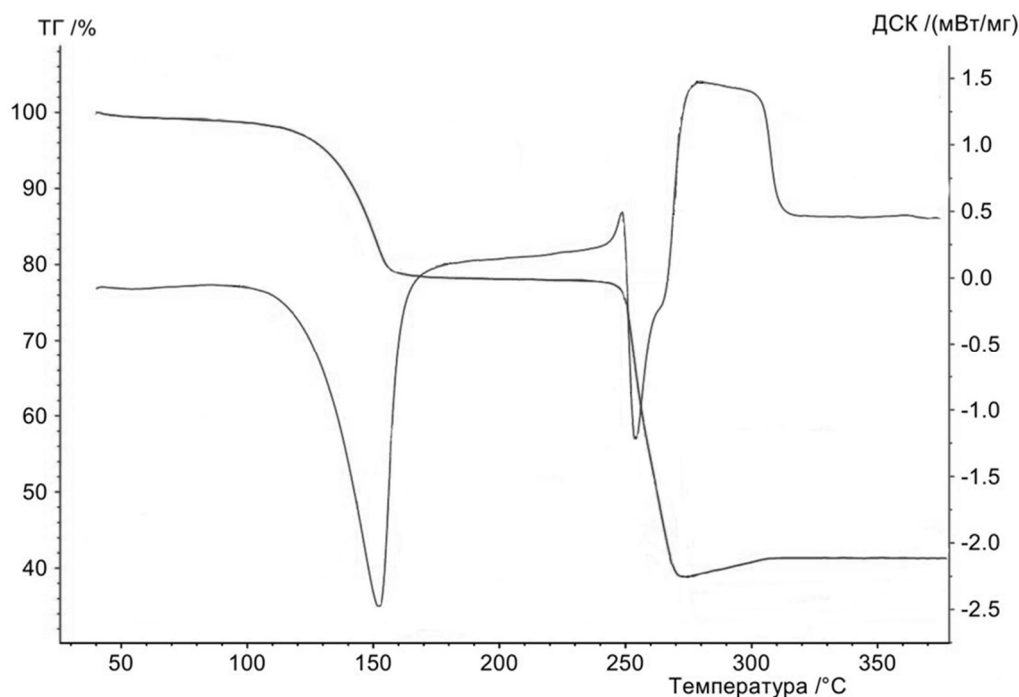


Дальнейшее нагревание до 307,7°C приводит к росту массы образца на 2,3 % за счет окисления кобальта и вызванного этим экзотермическому эффекту. Завершение процесса окисления характеризуется выходом ТГ-кривой на участок постоянных значений и совпадает с возвращением ДСК-кривой к базовой линии. Как и в предыдущих случаях, ход ДСК-зависимости подтверждает прямую связь экзотермического эффекта с окислением кобальта.

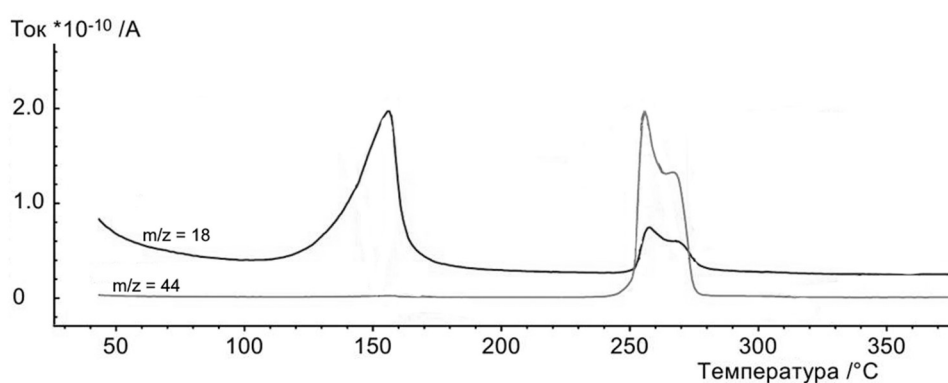
Сопоставление значений температуры завершения термической диссоциации солей показывает, что наибольшей термической устойчивостью обладает оксалат (404,7°C), несколько меньшей – ацетат (около 340°C) и самой низкой – формиат (272,4°C). Следовательно, наиболее удобным по затрачиваемой энергии при получении металлического кобальта термолитизом является формиат. Использование оксалата и ацетата ограничивается более высокими температурами разложения. Дальнейшее получение металлического кобальта проводилось в конденсированной среде, так как

термолиз в газовой фазе сопровождается плавлением и спеканием разлагаемых солей, что

препятствует формированию порошков.



а



б

Рис. 3. Данные синхронного термического (а) и масс-спектрометрического (б) исследования формиата кобальта (II)

Оценка структуры и размера порошков кобальта

Методом электронной микроскопии была проведена оценка структуры и размеров частиц и элементного состава порошков металлического кобальта полученного термолизом ацетата, оксалата и формиата кобальта (II) в среде высококипящих углеводородов с длиной

углеродной цепи $C_{10}-C_{15}$. На рис. 4, а представлен снимок порошка, полученного из ацетата. Порошок состоит из удлинённых образований, напоминающих скрученные волокна, преимущественно объединённых в губкообразные комки. Отдельные фрагменты преимущественно обладают длиной 10–20 мкм и шириной 5 мкм. Определить форму и размеры

кристаллов на представленном снимке не удастся. Рентгеновский отзвук на электронное облучение свидетельствует о том, что порошок состоит из чистого кобальта. Сигнал кислоро-

да указывает на присутствие в исследуемом образце оксида, возникшего после контакта высокодисперсного кобальта с кислородом воздуха.

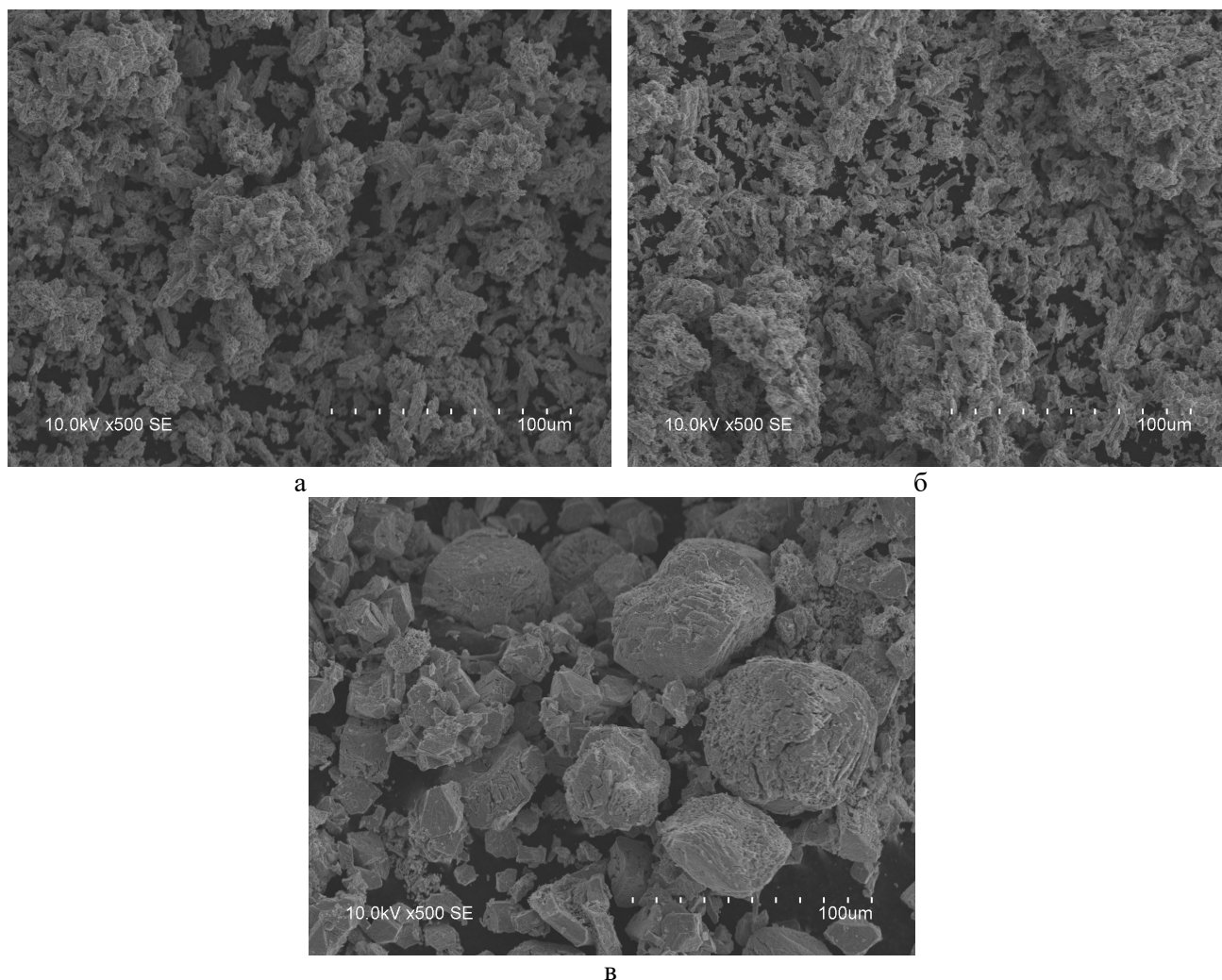


Рис. 4. Снимки порошка кобальта, полученного термолизом ацетата (а), оксалата (б) и формиата (в) кобальта (II)

Порошок, полученный из оксалата (рис. 4, б), внешне напоминает образовавшийся из ацетата, но частицы порошка, наблюдаемые отдельно от комков, значительно меньше по размеру, длина до 10 мкм, ширина от долей до нескольких микрон.

Порошок, полученный из формиата (рис. 4, в), существенно отличается от двух первых. Он состоит из образований, близких по форме к шару, но на поверхности комков и

среди их осколков отчетливо видны кристаллические фрагменты различной формы с ровными гранями. Размеры комков от 40 до 70 мкм, отдельных фрагментов – от 10 до 30 мкм.

Заключение

Синхронный термический анализ поведения ацетата, оксалата и формиата кобальта (II) и электронно-микроскопическое исследование порошков кобальта, полученных термолизом

указанных солей в среде высококипящих углеводородов, показали:

1) термолиз солей кобальта протекает в две стадии – первая обусловлена дегидратацией, вторая – окислительно-восстановительным разложением;

2) вторая стадия носит сложный характер и предполагает деструкцию солей до металла через неустойчивое соединение кобальта (+1);

3) конечным продуктом термолиза солей является дисперсный металл, восприимчивый к окислительному воздействию, что вызывает необходимость применения защитной среды;

4) термолиз формиата дает металлический кобальт при наименьшей температуре, что предполагает его предпочтительное использование для получения порошка, однако из формиата формируются частицы наибольшего размера;

5) термическая устойчивость соли обратно пропорциональна размеру частиц образующегося металлического порошка, то есть более термически стабильные ацетат и оксалат обеспечивают образование порошков с меньшим размером частиц.

Список литературы

1. *Бальшин М.Ю.* Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972. 336 с.
2. *Кипарисов С.С., Либенсон Г.А.* Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1980. 496 с.
3. *Способ* электролитического получения высокодисперсного магнитного порошка кобальта: авторское свидетельство 189155 СССР / Болтушкина Е.В., Михайлов Н.И.; – № 936819/22-2; заявл. 06.01.1965; опубл. 17.11.1966.
4. *Электролит* для получения металлических порошков: авторское свидетельство № 1183566 СССР / Гуцин Б.Б., Тюрин Н.Г., Лобанов В.Г., и др.; заявитель Уральский ордена трудового красного знамени политехнический институт им. С.М. Кирова. – № 3603440; заявл. 13.06.1983; опубл. 07.10.1985.
5. *Способ* получения порошка кобальта: авторское свидетельство № 499050 СССР / Белозерский Н.А., Заболотский И.Д., Шереметьев С.Д., и др.; заявитель Проектный и научно-исследовательский институт «Гипроникель». – № 2063522; заявл. 30.09.1974; опубл. 15.01.1976.
6. *Способ* получения металлического порошка: авторское свидетельство № 1082566 СССР / Мамедов Б.Ш., Ничипоренко О.С., Ярусевич Л.И.; заявители Запорожский ордена «Знак почета» машиностроительный институт им. В.Я. Чубаря, Ордена трудового красного знамени институт проблем материаловедения АН УССР. – № 3427376; заявл. 26.04.1982; опубл. 30.03.1984.
7. *Гропянов А.В., Ситов Н.Н., Жукова М.Н.* Порошковые материалы: учеб. пособие. СПб: ВШТЭ СПбГУПТД. 2017. С. 9.
8. *Корзанов В.С., Семенов В.И., Чернышев А.Р.* Получение порошков меди, никеля и кобальта термическим разложением солей карбоновых кислот // Химия, технология и промышленная экология неорганических материалов. Пермь, 2003. Вып. 6. С. 109–115.
9. *Пивоваров Д.А., Голубчикова Ю.Ю., Ильин А.П.* Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением

- оксалатов Cu, Ni, Co. // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321, № 3. С. 11–16.
10. Корзанов В.С., Красновских М.П., Мокрушин И.Г. Исследование термоллиза ацетата, оксалата, формиата меди и образующегося в результате этого порошка металла. // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2015. № 2(18). С. 93–101.
11. Каменщиков О.Ю., Кетов А.А., Корзанов В.С., Красновских М.П. Синтез дисперсного никеля термическим разложением формиата, ацетата и оксалата никеля (II) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, № 3. С. 278–285.
12. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2009. Т. 1, № 1–2. С. 129–144.
13. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. С. 164–166.
- References**
1. Balshin, M.Yu. (1972) *Nauchnyye osnovy poroshkovoy metallurgii i metallurgii volokna* [Scientific bases of powder metallurgy and fiber metallurgy], Metallurgy, Moscow. (in Russian).
2. Kiparisov, S.S. and Libenson, G.A. (1980) *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy], Metallurgy, Moscow. (In Russian).
3. Boltushkina, E.V. and Mikhailov, N.I. (1966) *Sposob elektroliticheskogo polucheniya vysokodispersnogo magnitnogo poroshka kobal'ta* [Method of electrolytic production of highly dispersed magnetic cobalt powder], USSR, pat. 189155. (in Russian).
4. Gushchin, B.B., Tyurin, N.G., Lobanov, V.G., Kremko, E.G. and Krichunov, S.M. (1985) *Elektrolit dlya polucheniya metallicheskih poroshkov* [Electrolyte for obtaining metal powders], USSR, pat. 1183566. (in Russian).
5. Belozerskiy, N.A., Zabolotskiy, I.D., Shermetyev, S.D., Krylov, A.S., Ivanov, L.A., Ivlev, V.S., Krichevskaya, O.D., Segal, L.D., Meltser, R.L. and Rachinsky, Ya.A. (1976) *Sposob polucheniya poroshka kobal'ta* [Method for producing cobalt powder], USSR, pat. 499050. (in Russian).
6. Mamedov, B.Sh., Nichiporenko, O.S., Yarusevich, L.I. (1984) *Sposob polucheniya metallicheskogo poroshka* [Method for producing metal powder], USSR, pat. 1082566. (in Russian).
7. Gropyanov A.V., Sitov N.N. and Zhukova M.N. (2017) *Poroshkovyye materialy* [Powder materials], HSTE SPb STUPP, St. Petersburg. (in Russian).
8. Korzanov, V.S., Semenov, V.I. and Chernyshev, A.R. (2003) *Polucheniye poroshkov medi, nikelya i kobal'ta termicheskim razlozheniyem soley karbonovykh kislot* [Production of powders of copper, nickel and cobalt by thermal decomposition of salts of carboxylic acids], *Khimiya, tekhnologiya i promyshlennaya ekologiya neorganicheskikh materialov*, vol. 6, pp. 109–115.
9. Pivovarov, D.A., Golubchikova, Yu.Yu. and Ilyin, A.P. (2012) *Polucheniye poroshkov metallov i ikh oksidov termicheskim razlozheniyem oksalatov Cu, Ni, Co* [Preparation of metal powders and their oxides by thermal decomposition of Cu, Ni, and Co oxa-

- lates], *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, vol. 321, no.3, pp. 11–16.
10. Korzanov, V.S., Krasnovskikh, M.P. and Mokrushin, I.G. (2015) Issledovaniye termoliza atsetata, oksalata, formiata medi i obrazuyushchegosya v rezul'tate etogo poroshka metalla [Investigation of thermolysis of acetate, oxalate, copper formate and the resulting metal powder], *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 2, pp. 93–101.
11. Kamenshchikov, O.Yu., Ketov, A.A., Korzanov, V.S. and Krasnovskikh, M.P. (2008) Sintez dispersnogo nikelya termicheskim razlozheniyem formiata, atsetata i oksalata nikelya (II) [Synthesis of dispersed nickel by thermal decomposition of formate, acetate and oxalate of nickel (II)], *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 8, no. 3, pp. 278–285.
12. Baranov, D.A. and Gubin, S.P. (2009) Magnitnyye nanochastitsy: dostizheniya i problemy khimicheskogo sinteza [Magnetic nanoparticles: achievements and problems of chemical synthesis], *Radioelektronika. Nanosistemy. Informatsionnyye tekhnologii*, vol. 1, no. 1–2, pp. 129–144.
13. Pyatnitsky, I.V. (1965) *Analiticheskaya khimiya kobal'ta* [Analytical chemistry of cobalt], Nauka, Moscow. (in Russian).

Об авторах

Олег Юрьевич Каменщиков,
техник кафедры физической химии,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
15kamskiy61@mail.ru

Александр Анатольевич Кетов,
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры охраны окружающей
среды,
Пермский национальный исследовательский
политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский просп., 29.
<https://orcid.org/0000-0002-5472-2194>
alexander_ketov@mail.ru

Вячеслав Сергеевич Корзанов,
кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной
безопасности,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
KOR494@yandex.ru

About the authors

Oleg Y. Kamenshchikov,
Technic, Department of Physical Chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia.
15kamskiy61@mail.ru

Aleksandr A. Ketov,
Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor, Department of Environmental
Protection,
Perm National Research Polytechnic University
29, Komsomolsky Prospekt, Perm, 614990,
Russia
<https://orcid.org/0000-0002-5472-2194>
alexander_ketov@mail.ru

Vyacheslav S. Korzanov,
Candidate of Chemical Sciences,
associate professor, Department of Inorganic
Chemistry, Chemical Technology and Techno-
sphere Security,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia.
KOR494@yandex.ru

Марина Павловна Красновских,
ассистент кафедры неорганической химии,
химической технологии и техносферной
безопасности,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
krasnovskih@yandex.ru

Marina P. Krasnovskikh,
Assistant, Department of Inorganic Chemistry,
Chemical Technology and Technosphere
Security,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia.
krasnovskih@yandex.ru

Иван Геннадьевич Мокрушин,
кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической химии, хи-
мической технологии и техносферной без-
опасности,
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
<https://orcid.org/0000-0002-4095-8366>
mig@psu.ru

Ivan G. Mokrushin,
Candidate of Chemical Sciences,
Associate professor, Department of Inorganic
Chemistry, Chemical Technology and
Technosphere Security,
Perm State University.
15, Bukireva st., Perm, 614990, Russia.
<https://orcid.org/0000-0002-4095-8366>
mig@psu.ru

Информация для цитирования:

Каменищиков О.Ю., Кетов А.А., Корзанов В.С., и др. Получение металлических порошков кобальта термолизом ацетата, оксалата и формиата кобальта (II) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 5–16. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-5-16.

Kamenshchikov O.Yu., Ketov A.A., Korzanov V.S., i dr. *Poluchenie metallicheskih poroshkov ko-balta termolizom atsetata, oksalata i formiata kobalta (II)* [Preparation of metallic cobalt powders by thermolysis of cobalt (II) acetate, oxalate and formate] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 1. P. 5–16 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-1-5-16.

УДК 543.555.4 + 543.554.4 + 543.422.3-76

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-17-29

С.А. Заболотных¹, С.А. Денисова²¹«Институт технической химии УрО РАН», Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия**ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Рассмотрена возможность определения анионогенного ПАВ алкилбензолсульфокислоты различными методами: потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием с гидроксидом натрия, кондуктометрическим титрованием с катионогенными ПАВ (тетрабутиламмоний бромидом, цетилтриметиламмоний бромидом) и спектрофотометрически в УФ-области. Метод кислотно-основного титрования позволяет определять концентрацию алкилбензолсульфокислоты в чистых водных растворах. Кондуктометрическим титрованием с цетилтриметиламмоний бромидом можно устанавливать содержание АПАВ в присутствии азотной кислоты. Установлены оптимальные условия для спектрофотометрического определения алкилбензолсульфокислоты (максимум светопоглощения, интервалы линейности градуировочного графика, молярный коэффициент экстинкции).

Ключевые слова: алкилбензолсульфокислота; потенциометрическое титрование; кондуктометрическое титрование; УФ-спектроскопия

Поступила в редакцию 20.01.2021; после доработки 02.02.2021; принята к публикации 02.02.2021

S.A. Zabolotnykh¹, S.A. Denisova²¹“Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Perm, Russia²Perm State National Research University, Perm, Russia**DETERMINATION OF ALKYL BENZOLSULPHOIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS**

The possibility of determining the anionic surfactant alkylbenzenesulfonic acid by various methods: potentiometric and conductometric titration with sodium hydroxide, conductometric titration with cationic surfactants (tetrabutylammonium bromide, cetyltrimethylammonium bromide) and spectrophotometry in the UV region, was considered. The acid-base titration method allows to determine the alkylbenzenesulfonic acid concentration in pure aqueous solutions. The content of anionic surfactant in the presence of nitric acid can be determined by conductometric titration with cetyltrimethylammonium bromide. The optimal conditions for alkylbenzenesulfonic acid spectrophotometric determination (light absorption maxima, linearity range of the calibration graph, molar absorption coefficient) have been established.

Keywords: alkylbenzenesulfonic acid, potentiometric titration, conductometric titration, UV spectroscopy

Received 20.01.2021; revised 02.02.2021; accepted 02.02.2021

© Заболотных С.А., Денисова С.А., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в промышленном производстве, сельском хозяйстве, повседневной жизни (моющие средства, пятновыводители, косметика и др.) [1], широко используются в научных исследованиях в различных областях химии [2, 3]. К числу АПАВ относят соли высших алифатических карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкилбензолсульфонаты [4]. Анионом в молекулах таких ПАВ обычно являются алифатические углеводородные радикалы C_{10} – C_{18} , а также бензольные или нафталиновые ядра, связанные с карбоксильными, сульфоновыми или другими полярными группами. Среди АПАВ наибольшее распространение приобрели додецилсульфат и додецилбензолсульфонат, входящие в состав большинства современных моющих средств и других продуктов. Сложность анализа синтетических АПАВ заключается в том, что они, как правило, не являются индивидуальными соединениями. Количественное определение АПАВ предполагает нахождение их молекулярно-массового распределения по гидрофобному радикалу [5]. В связи с разнообразием АПАВ в объектах окружающей среды приходится определять общее содержание таких соединений, используя перерасчет через базовое вещество, как правило, додецилсульфат натрия. В соответствующих стандартах большинства стран АПАВ рекомендуется определять экстракционно-спектрофотометрически с метиленовым синим [6–9]. Наиболее распространенными методами определения АПАВ являются спектрофотометрические и потенциометрические (с применением ионселективных электродов [10, 11]), в том числе в точно-инжекционных вариантах анализа. Для

разделения, концентрирования и определения различных АПАВ в сложных смесях наиболее часто используют хроматографию (прежде всего ВЭЖХ), а в некоторых случаях тест-методы определения [12].

Алкилбензолсульфокислота (АБСК) является сырьем для производства алкилбензолсульфонатов – компонентов моющих средств [13], а также расслаивающихся систем, используемых для экстракции ионов металлов [14, 15]. В то же время, сама АБСК крайне редко применяется как в обогатительной [16], так и в ионной флотации [17, 18], хотя обладает многими достоинствами: является жидкостью, хорошо смешивается с водой, образует устойчивую пену, образует осадки с ионами металлов, а также является достаточно доступным реагентом.

АБСК образует с ионами лантана (III) белый аморфный осадок, нерастворимый в воде, хорошо растворимый в этиловом спирте. Методика определения ионов La (III) в растворе после осаждения с АБСК предложена в работе [19]. Для получения полной картины процесса осаждения (состава осадка, кажущегося произведения растворимости) необходимо знать содержание АБСК или ее аниона в фильтрате и осадке.

Нахождение простого, удобного и быстрого способа определения АБСК или ее аниона в водных растворах позволит оценить их остаточное содержание в растворе после осаждения или ионной флотации. В связи с этим, целью данной работы являлось установление возможности определения концентрации АБСК или алкилбензолсульфонат-иона тремя методами: титрованием раствором гидроксидом натрия с потенциометрическим или кон-

дуктометрическим детектированием, кондуктометрическим титрованием с КПАВ и спектрофотометрией в УФ-области.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. В работе использовали анионногенное ПАВ алкилбензолсульфокислоту (ТУ 2481-026-05766480-2006, общая формула $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10-14$, содержание основного вещества 96%); бромид тетрабутиламмония (ТБАБ), ч. (Рехим); бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), х.ч. (Alfa Aesar); азотную кислоту, концентрированную ($\rho = 1,387$ г/мл, Вектон), х.ч.; гексагидрат нитрата лантана, х.ч. (Рехим); спирт этиловый 95%; дистиллированную воду.

Растворы АБСК, La (III), ТБАБ, ЦТАБ и HNO_3 с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением точной навески реактива в дистиллированной воде. Раствор 0,1 моль/л NaOH готовили из фиксаля. Растворы с меньшей концентрацией получали соответствующим разбавлением.

Получение осадка лантана (III) с АБСК. В мерную колбу на 25 мл вносили 2,5 мл 0,1 моль/л раствора La(III), 7,5 мл 0,1 моль/л раствора АБСК, доводили до метки водой, перемешивали и выдерживали в течение 3 мин. Смесь фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента», $pH_{равн}$ составило 1,29. Фильтрат количественно переносили в мерную колбу на 50 мл, доводили до метки водой и использовали в дальнейшем анализе (F1). Отделенный осадок переносили в мерную колбу на 25 мл, растворяли в этиловом спирте (S1) и анализировали.

Аппаратура. Потенциометрическое титрование проводили с помощью лабораторного иономера И-160М со стеклянным электродом

ЭСЛ-43-07 (индикаторный) и вспомогательным электродом ЭВЛ-1М3.1 (сравнения). В химический стакан на 50 мл вносили аликвоту раствора АБСК, добавляли дистиллированную воду и титровали раствором NaOH при постоянном перемешивании.

Кондуктометрическое титрование проводили с помощью лабораторного анализатора жидкости АНИОН 4100. В химический стакан на 200 мл вносили аликвоту раствора АБСК, разбавляли дистиллированной водой и титровали раствором NaOH при постоянном перемешивании. При титровании катионогенными ПАВ раствор АБСК предварительно нейтрализовали 0,1 моль/л раствором NaOH или KOH.

При совместном определении АБСК и HNO_3 в химический стакан вносили 1 мл 0,1 моль/л раствора азотной кислоты и 10 мл 0,01 моль/л АБСК, разбавляли дистиллированной водой и титровали раствором 0,1 моль/л NaOH при постоянном перемешивании. При кондуктометрическом титровании в присутствии органических растворителей в стаканы предварительно вносили их рассчитанные количества.

Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах толщиной поглощающего слоя 1 см. В мерную колбу на 25 мл вносили рассчитанные количества 10^{-3} моль/л раствора АБСК, доводили до метки водой, перемешивали и снимали спектры на фоне воды. Раствор фильтрата после осаждения (F1) перед снятием спектра разбавляли в 10 раз. Для снятия спектра водно-спиртового раствора осадка после смешения растворов La (III) и АБСК полученный раствор S1 разбавляли EtOH в 10 раз (S10), брали аликвоту 1 мл в колбу на 25 мл,

вносили 2,5 мл этилового спирта, и доводили до метки водой. Для изучения влияния добавок этилового спирта и концентрации ионов лантана в мерные колбы помимо раствора АБСК вносили рассчитанные количества EtOH или 10^{-4} моль/л раствора La (III) .

Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 25 мл вносили 0,5–2,0 мл 10^{-3} моль/л оттитрованного раствора АБСК, 2,5 мл этилового спирта, доводили до метки водой, перемешивали и определяли оптическую плотность при 224 нм на фоне холостого раствора (2,5 мл EtOH на 25 мл). Для определения содержания алкилбензолсульфонат-иона в осадке лантана с АБСК в мерную колбу на 25 мл вносили аликвоту 0,5 мл раствора S10, 2,0 мл этилового спирта, доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и определяли оптическую плотность при 224 нм на фоне холостого раствора.

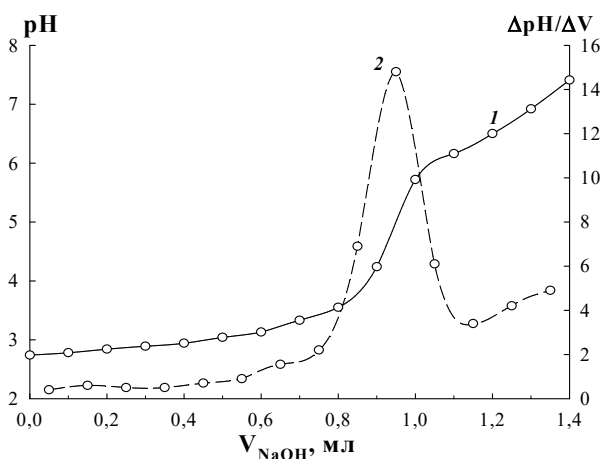


Рис. 1. Потенциометрическое титрование 10 мл 0,01 моль/л раствора АБСК 0,1 моль/л раствором NaOH .

1 – интегральная кривая,
2 – дифференциальная кривая

Результаты и их обсуждение

Кислотно-основное титрование алкилбензолсульфокислоты

В водных растворах без посторонних веществ алкилбензолсульфокислоту можно определять кислотно-основным титрованием с NaOH с потенциометрическим или кондуктометрическим детектированием [20]. На интегральных кривых потенциометрического титрования наблюдается скачок в изменении pH (рис. 1). При уменьшении концентрации АБСК скачок сглаживается, для более точного определения точки эквивалентности строят дифференциальную кривую.

При кондуктометрическом титровании точку эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора от количества добавленного титранта. При высоких концентрациях АБСК точка излома видна достаточно четко (рис. 2). При низких концентрациях строят касательные, и по их пересечению находят точку эквивалентности.

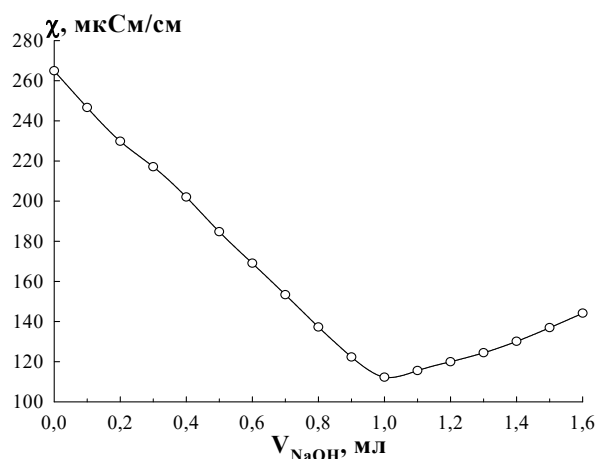


Рис. 2. Кондуктометрическое титрование 10 мл 0,01 моль/л раствора АБСК 0,1 моль/л раствором NaOH

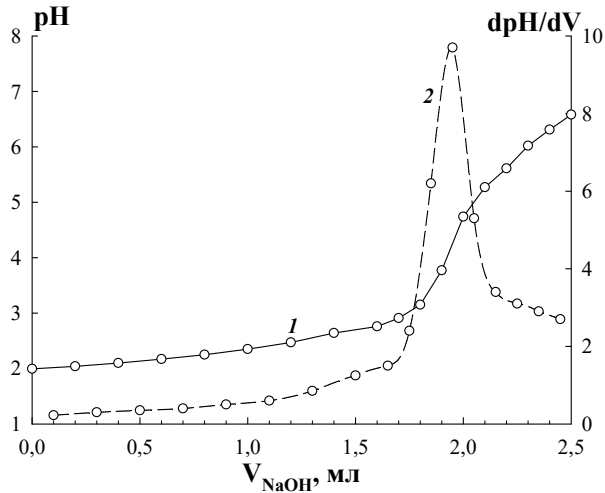


Рис. 3. Потенциметрическое титрование смеси 1 мл 0,1 моль/л HNO_3 и 10 мл 0,01 моль/л раствора АБСК 0,1 моль/л раствором NaOH : 1 – интегральная кривая, 2 – дифференциальная кривая

Однако у данных методик обнаружены существенные недостатки. Во-первых, невозможность определения АБСК в присутствии неорганических кислот (рис. 3). При анализе смеси азотной кислоты и АБСК на кривых титрования установлено наличие лишь одного перегиба, соответствующего суммарному их содержанию. Введение органических растворителей уменьшает электропроводность растворов (рис. 4), но последовательное определение кислот невозможно.

Во-вторых, методики позволяют определять содержание ионов H^+ (по которым косвенно можно определить содержание АБСК), а не алкилбензолсульфонат-ионов. В результате можно сделать следующие выводы:

1. Необходимо подобрать методики, позволяющие определять непосредственно алкилбензолсульфонат-ион.
2. Предложенными методами можно определять АБСК в водных растворах в отсутствие посторонних веществ.

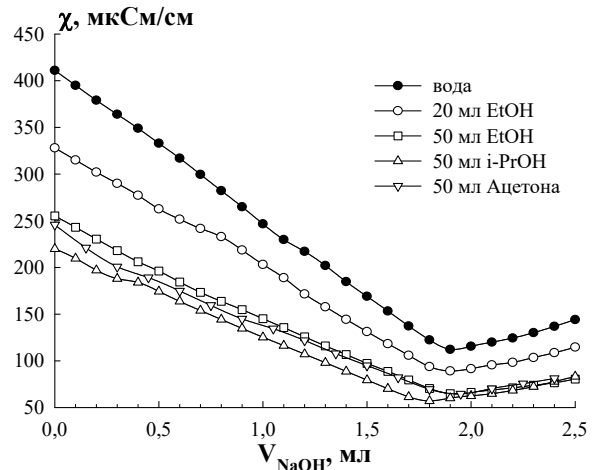


Рис. 4. Кондуктометрическое титрование смеси 1 мл 0,1 моль/л HNO_3 и 10 мл 0,01 моль/л раствора АБСК 0,1 моль/л раствором NaOH в присутствии органических растворителей

В дальнейшем эти методы применяли для определения титра растворов АБСК перед спектрофотометрическими исследованиями.

Кондуктометрическое титрование катиногенными ПАВ

В работе [21] и в работах других авторов определение додецилсульфат-иона проводили потенциметрическим титрованием хлоридом цетилтриметиламмония с ионселективным электродом. В присутствии катиногенного ПАВ возможно образование малоподвижного (и даже малорастворимого) ионного ассоциата АПАВ и КПАВ, что приводит к изменению электропроводности раствора. Для определения АБСК-аниона в качестве титрантов рассмотрены бромид тетрабутиламмония и бромид цетилтриметиламмония.

На кривых кондуктометрического титрования АБСК раствором ТБАВ точки излома не наблюдается, электропроводность монотонно увеличивается при добавлении титранта. Предварительная нейтрализация раствора 0,1 М NaOH также не оказала существенного влияния на вид кривой титрования (рис. 5).

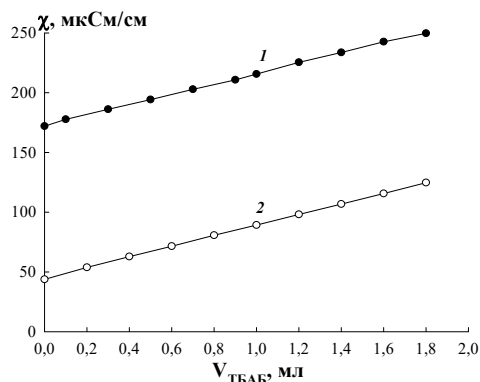


Рис. 5. Кондуктометрическое титрование 1 мл 0,1 моль/л раствора АБСК 0,1 моль/л раствором ТБАБ: 1 – без нейтрализации, 2 – нейтрализация раствором 0,1 моль/л NaOH

При замене ТБАБ на ЦТАБ картина меняется. Без предварительной нейтрализации раствора определение АБСК-аниона затруднено (рис. 6, а). После предварительной нейтрализации анализируемого раствора на кривой титрования наблюдается точка излома, что свидетельствует о возможности определения АБСК (рис. 6, б). Также установлена возможность титрования АБСК в присутствии азотной кислоты, если сначала нейтрализовать анализируемый раствор щелочью (рис. 6в). К сожалению, метод также обладает существенным недостатком: очень узким интервалом определяемых концентраций АБСК. Данным методом возможно установить содержание АБСК в пробе от $1,2 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Как при больших, так и при меньших концентрациях ПАВ изменение удельной электропроводности относительно общей электропроводности раствора очень мало и установление точки эквивалентности затруднено. Помимо этого, присутствие больших количеств сильных электролитов в растворе усложняет определение. Проблемой метода также является недостаточно высокая точность и чувствительность.

Данная методика имеет определенный потенциал для применения в анализе анионогенных ПАВ, однако требует доработки и поиска более эффективного титранта (катионогенного ПАВ).

Спектрофотометрическое определение алкилбензолсульфокислоты

Определение органических соединений, не дающих окрашенных растворов, можно проводить в УФ-области (180–300 нм). На спектрах водных растворов АБСК обнаружены два максимума поглощения в интервале 190–195 нм и 223–225 нм (рис. 7). Для дальнейших исследований выбрана длина волны 224 нм, так как при этой длине волны получаются более воспроизводимые результаты, а влияние посторонних веществ, поглощающих в этом интервале, либо незначительно, либо легко корректируется с помощью холостой пробы. Полученный спектр водно-спиртового раствора осадка после смешения растворов лантана и АБСК (рис. 8, 1) подобен спектру раствора АБСК в воде, что, скорее всего, связано с диссоциацией осадка в полярном растворителе, из чего можно сделать вывод о возможности определения АБСК спектрофотометрически. На спектрах фильтрата после осаждения лантана с АБСК (рис. 8, 4) характеристических пиков АБСК не обнаружено, из чего можно предположить, что алкилбензолсульфонат-ионы практически полностью перешли в осадок с лантаном.

Растворы солей лантана также поглощают в УФ-области (рис. 8, 3), что может приводить к ошибкам определения. В связи с этим рассмотрено влияние концентраций ионов лантана на значение оптической плотности растворов АБСК при 224 нм (табл. 1). Установлено,

что присутствие ионов лантана в концентрации до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л не мешает определению АБСК. Содержание La (III) в пробе раствора осадка, определенное по методике [19], составило $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Растворы солей лантана также поглощают в УФ-области (рис. 8, 3), что может приводить к ошибкам определения. В связи с этим рассмотрено влияние концентраций ионов лантана

на значение оптической плотности растворов АБСК при 224 нм (табл. 1). Установлено, что присутствие ионов лантана в концентрации до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л не мешает определению АБСК. Содержание La (III) в пробе раствора осадка, определенное по методике [19], составило $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

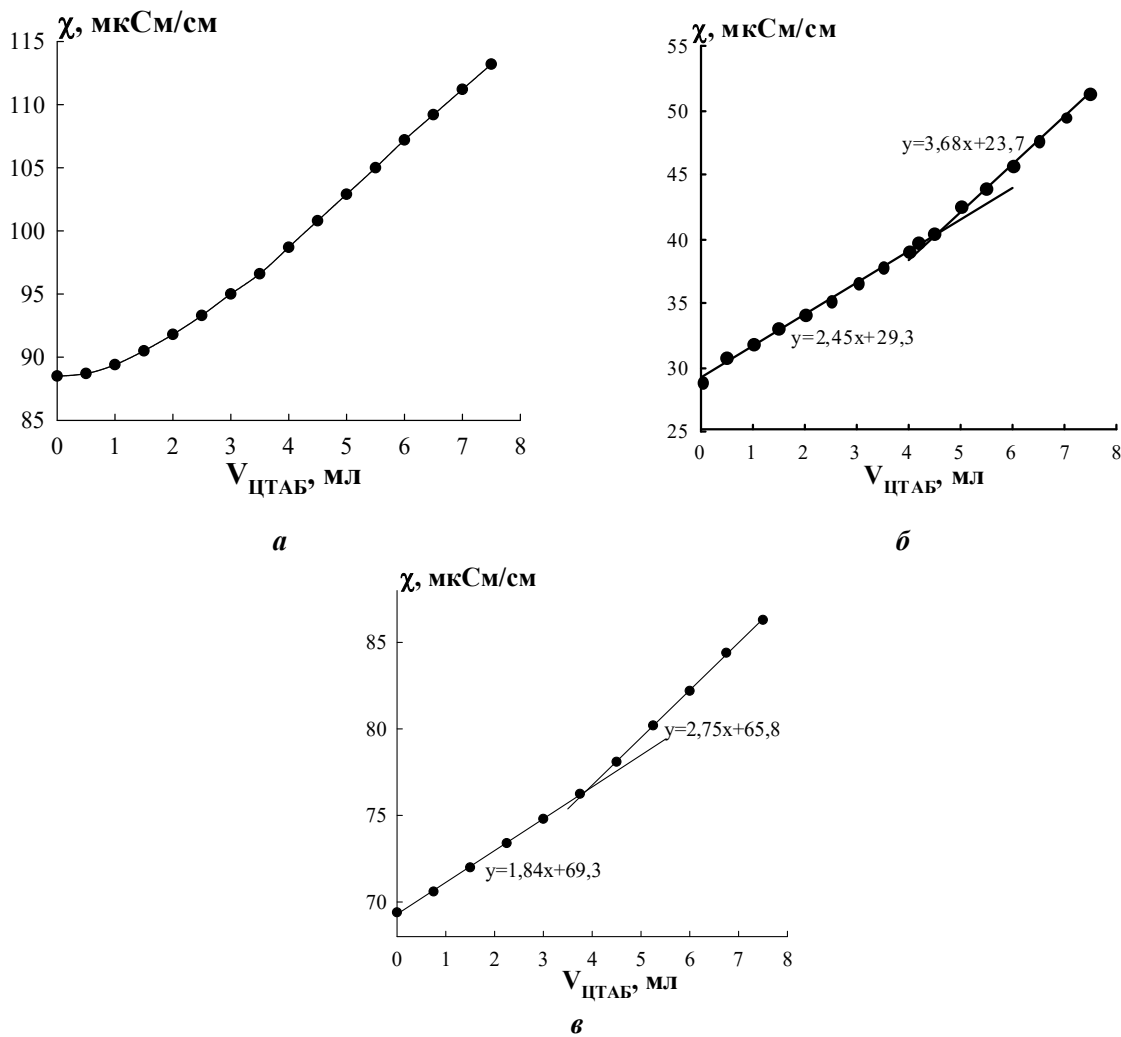


Рис. 6. Кондуктометрическое титрование 5 мл 0,01 моль/л раствора АБСК 0,01 моль/л раствором ЦТАБ: **а** – без нейтрализации; **б** – нейтрализация раствором 0,1 моль/л NaOH; **в** – в смеси с 1 мл 0,1 моль/л HNO₃, нейтрализация

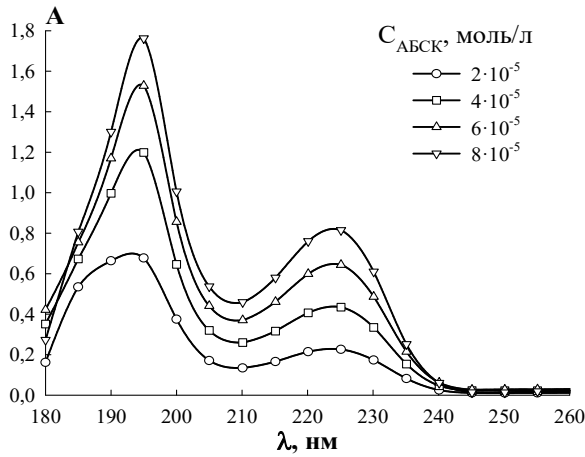


Рис. 7. УФ-спектры растворов АБСК различной концентрации на фоне воды (СФ-2000, l = 1,0 см)

Таблица 1

Влияние концентрации La(III) на интенсивность поглощения раствора АБСК
(C_{АБСК} = 4·10⁻⁵ моль/л, λ = 224 нм, l = 1,0 см)

C _{La} , моль/л	0	4·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵
A	0,427	0,428	0,429	0,430	0,506

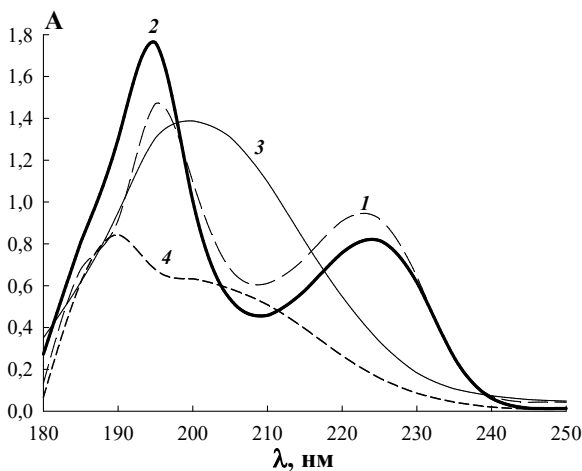


Рис. 8. На фоне холостого опыта: 1 – водно-спиртовой раствор осадка смеси АБСК и La(III) (C_{АБСК} = 6·10⁻⁵ моль/л, C_{La} = 1,6·10⁻⁵ моль/л).

На фоне воды:

2 – 8·10⁻⁵ моль/л АБСК; 3 – 5·10⁻⁵ моль/л La(III);
4 – фильтрат после осаждения АБСК с La(III) (C_{La} = 3·10⁻⁵ моль/л)

Таблица 2

Влияние добавок этилового спирта на интенсивность поглощения раствора АБСК
(C_{АБСК} = 4·10⁻⁵ моль/л, λ = 224 нм, l = 1,0 см)

V _{EtOH} , мл	0	2,5	5
A	0,427	0,433	0,461

Осадок лантана с АБСК хорошо растворим в спирте, в связи с этим рассмотрено влияние добавок спирта на оптическую плотность. Как видно из табл. 2, введение этанола приводит к небольшому гиперхромному эффекту (увеличению оптической плотности) раствора АБСК. В дальнейшей работе измерения проводили на фоне холостой пробы, содержащей 2,5 мл этилового спирта на 25 мл, в измеряемых пробах общее содержание спирта также поддерживали 2,5 мл.

Градуировочному графику (рис. 9) соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 11,28 \cdot C_{\text{АБСК}} + 0,0413 \quad (r^2 = 0,9978),$$

где A – оптическая плотность, C_{АБСК} – концентрация АБСК, ммоль/л

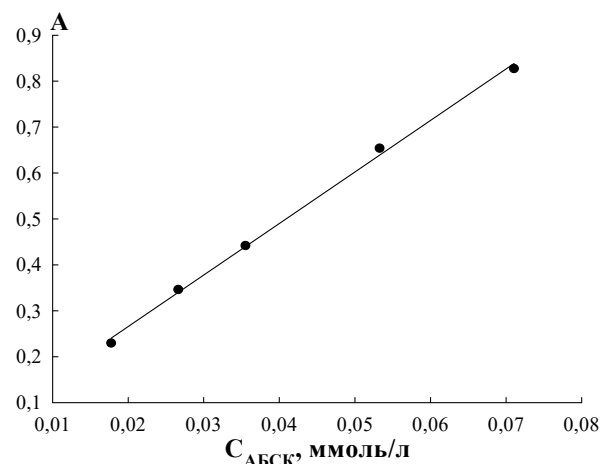


Рис. 9. Градуировочный график для фотометрического определения АБСК (2,5 мл EtOH, λ = 224 нм, l = 1 см, СФ-2000)

Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале содержания АБСК в пробе от 0,018 до 0,071 ммоль/л, $\epsilon \approx 1,13 \cdot 10^4$. Предел обнаружения, рассчитанный по методике [22], составил 0,006 ммоль/л АБСК.

Результаты проверки воспроизводимости методики фотометрического определения АБСК (метод «введено-найден»), а так же определения АБСК в осадке представлены в табл. 3.

Таблица 3

Проверка воспроизводимости фотометрической методики (метод «введено-найден») и результаты определения АБСК в растворе осадка (P = 0,95)

Определяемый раствор	Найдено, ммоль/л		
	$X_{cp} \pm \Delta X$	S_r	n
Воспроизводимость Введено 0,046 ммоль/л	0,046±0,002	0,006	6
Раствор осадка смеси La(III) и АБСК Введено 0,053 ммоль/л	0,049±0,016	0,015	5

Заключение

Полученные результаты позволяют оценить возможность определения анионогенного ПАВ алкилбензолсульфокислоты различными способами. Методами кислотно-основного титрования растворами NaOH с потенциометрическим или кондуктометрическим детектированием возможно определение АБСК в водных растворах, не содержащих посторонних компонентов. Варианты кондуктометрического титрования АБСК катионогенными ПАВ (например, цетилтриметиламмоний бромид) можно использовать после предварительной нейтрализации раствора щелочью.

Наиболее перспективным является метод спектрофотометрического определения АБСК в УФ- области. Присутствие в смесях этилового спирта повышает чувствительность метода. Методика проста в применении, обладает хорошей воспроизводимостью и достаточной чувствительностью. Предложенным способом можно определять содержание АБСК в водных растворах, а также в растворах осадка (например, для установления остаточной концентрации АБСК после флотации или определения состава осадка).

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № АААА-А18-118032790022-7).

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. С. 240.
2. Батуева Т.Д., Кондрашова Н.Б., Щербань М.Г. Модифицированные мезопористые материалы МСМ-48 и их сорбционная способность по отношению к ионам цветных металлов // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, № 4. С. 378–384. DOI: 10.31857/S0002337X20040028.
3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 7. С. 679–686.
4. Waldhoff H., Spilker R. Handbook of detergents. Part C: Analysis. CRC, 2004. P. 654.

5. Михалева Н.М., Кулапина Е.Г., Колотвин А.А., Лобачев А.Л. Определение гомологического распределения алкилбензолсульфонатов натрия в технических препаратах сульфонола // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62, № 11. С. 1205–1209.
6. ISO 78751:1996 Water quality – Determination of surfactants – Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS) International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
7. APHA-AWWA-SPCE Standard method for examination examination of water and waste water, 19th edn. American Public Health Association, Washington DC, USA, 1995. P. 5–39.
8. ГОСТ Р 51211-98 Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ, Москва, Россия.
9. СТБ ГОСТ Р 51022-2008 Товары бытовой химии. Методы определения анионного поверхностно-активного вещества БелГИСС, Минск, Беларусь.
10. Карпова А.Ю., Лобачева О.Л. Ионная флотация самария (3+) // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире. 2018. Т. 22. С. 62–65.
11. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Атомная спектроскопия при концентрировании суммы РЗЭ ионной флотацией // Естественные и технические науки. 2019. Т. 135, № 9. С. 24–27. DOI: 10.25633/ETN.2019.09.02
12. Базель Я.Р., Антал И.П., Лавра В.М., Кормош Ж.А. Методы определения анионных поверхностно-активных веществ // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69, № 3. С. 228–253. DOI: 10.7868/S0044450214010046
13. Абрамзон, А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества: справочник. Л.: Химия, 1979. С. 376.
14. Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А. Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты // Вода. Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
15. Заболотных С.А., Гилева К.О., Леснов А.Е., Денисова С.А. Сравнение экстракционных возможностей систем на основе сульфонола, додецилсульфата натрия или алкилбензолсульфокислоты // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 4. С. 516–522. DOI: 10.1134/S0044461819040121.
16. Брыляков Ю.Е., Быков М.Е., Кострова М.А., Паламарчук Г.К. Применение алкилбензолсульфокислоты при флотации апатита из руд Хибинского месторождения // Обогащение руд. 2003. № 5. С. 19–21.
17. Абрютин Д.В., Стрельцова К.А. Перспективы применения процесса ионной флотации // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2013. № 3. С. 3–6.
18. Медяник Н.Л., Тусупбаев Н.К., Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л. Удаление тяжелых металлов из растворов методом ионной флотации // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14, № 1. С. 18–26. DOI: 10.18503/1995-2732-2016-14-1-18-26.
19. Заболотных С.А., Денисова С.А. Спектрофотометрическое определение лантана (III) с арсеназо III в присутствии алкилбензолсульфокислоты // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2020. Т. 10, вып. 3.

- C. 268–276. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-268-276.
20. Заболотных С.А., Желнина В.О., Денисова С.А. и др. Использование расслаивающейся системы вода – антипирин – алкилбензол-сульфокислота для экстракции ионов металлов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2017. Т. 10, № 4. С. 536–544. DOI: 10.17516/1998-2836-0047.
21. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Дзевега Н.В. Ионная флотация лантана (III) и гольмия (III) из нитратных и нитратно-хлоридных сред // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 1. С. 28–31.
22. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 432.
- References**
- Lange, K.R. (2004), *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primeneniye* [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application], Professiya, St. Petersburg, Russia. (In Russ).
 - Batueva, T.D., Kondrashova, N.B., and Shcherban' M.G. (2020), "Modified MCM-48 Mesoporous Materials and Their Sorption Capacity for Nonferrous Ions", *Inorganic Materials*, Vol. 56, no. 4, pp. 360–365. DOI: 10.1134/S0020168520040020
 - Shtykov, S.N. (2000), "Surfactants in Analysis: Progress and Development Trends", *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 55, no. 7, pp. 608–614. DOI: 10.1007/BF02827992
 - Waldhoff H., and Spilker R. (2004), *Handbook of detergents. Part C: Analysis*, CRC.
 - Mikhaleva, N.M., Kulapina, E.G., Kolotvin, A.A., and Lobachev A.L. (2007), "Determination of the Homologous Distribution of Sodium Alkykbenzenesulfonates in Commercial Sulfonol Preparations", *Journal of Analytical Chemistry*, 2 Vol. 62, no. 11, pp. 1088–1092. DOI: 10.1134/S1061934807110147
 - ISO 78751:1996 Water quality – Determination of surfactants – Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS) International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
 - APHA-AWWA-SPCE Standard method for examination examination of water and waste water, 19th edn. American Public Health Association, Washington DC, USA, 1995. P. 5–39.
 - GOST R 51211-98 Drinking water. Methods for determining the content of surfactants, Moscow, Russia.
 - STB GOST R 51022-2008 Household chemicals. Methods for determination of anionic surfactant BelGISS, Minsk, Belarus.
 - Karpova, A.U., and Lobacheva, O.L. (2018), "Ion Flotation of Samarium (3+) Ion", *Fundamental and applied research in the modern world*. Vol. 22, pp. 62–65. (In Russ.).
 - Dzhevaga, N.V., and Lobacheva, O.L. (2019), "Atomic spectroscopy at concentration of the mixture of REE by ion flotation", *Natural and technical sciences*, Vol. 135, no. 9, pp. 24–27. (In Russ.). DOI: 10.25633/ETN.2019.09.02
 - Bazel, Ya.R., Antal, I.P., Lavra, V.M., and Kormosh, Zh.A. (2014), "Methods for the Determination of Anionic Surfactants", *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 69, no. 3, pp. 211–236. DOI: 10.1134/S1061934814010043
 - Abramzon, A.A., Bocharov, V.V., Gaevoy, G.M. (1979). *Poverkhnostno-aktivnyye vesh-*

- chestva: *Spravochnik [Surfactants: A Handbook]*. Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russ.).
14. Zabolotnykh, S.A., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2017), "Gel Extraction of Metal Ions by Diantipyrylalkanes in Aqueous Stratified Systems Based on Alkylbenzenesulfonic Acid", *Water Chemistry and Ecology*, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
15. Zabolotnykh, S.A., Gileva, K.O., Lesnov, A.E. and Denisova S.A. (2019), "Comparison of extractive capacities of systems based on sulfonol, sodium dodecyl sulfate, or alkyl benzene sulfonic acid", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 92, no 4, pp. 555–561. DOI: 10.1134/S1070427219040128
16. Brylyakov, Yu.Ye., Bykov, M.Ye., Kostrova, M.A., and Palamarchuk, G.K. (2003), "Application of alkylbenzenesulfonic acid in flotation of the Khibini deposit apatite", *Ore Dressing*, no. 5, pp. 19–21. (In Russ.).
17. Abryutin, D.V., and Streltsova, K.A. (2013). "Prospects for the use of the ion flotation process", *Universities' Proceedings. Nonferrous Metallurgy*, no. 3, pp. 3–6. (In Russ.).
18. Medyanik, N.L., Tussupbayev, N.K., Varlamova, I.A., Girevaya, Kh.Ya., and Kalugina, N.L. (2016). "Removing of Heavy Metals from Solutions by the Ion Flotation Method", *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*, Vol. 14, no. 1, pp. 18–26 (In Russ.). DOI: 10.18503/1995-2732-2016-14-1-18-26
19. Zabolotnykh, S.A., and Denisova S.A. (2020), "Spectrophotometric Determination of Lanthanum (III) with Arsenazo III in the Presence of Alkylbenzenesulfonic Acid", *Perm University Bulletin. Chemistry*. Vol. 10, no. 3, pp. 268–276. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2020-3-268-276
20. 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*. Vol. 10, no. 4, pp. 536–544. (In Russ.). DOI: 10.17516/1998-2836-0047
21. Chirkst, D.E., Lobacheva, O.L., and Dzhevaga, N.V. (2012), "Ion Flotation of Lanthanum (III) and Holmium (III) from Nitrate and Nitrate-chloride Media", *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 85, no. 1, pp. 25–28.
22. Bulatov M.I., and Kalinkin I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza [Practical guidance to photometric methods analysis]*, Khimiya, Leningrad, Russia. (In Russ.).

Об авторах

Светлана Александровна Заболотных,
кандидат химических наук,
младший научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов,
Институт технической химии УрО РАН
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
zabolotsveta@mail.ru

About the authors

Svetlana A. Zabolotnykh,
Candidate of Chemical Science,
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

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

Svetlana A. Denisova,
Candidate of Chemical Science,
associate professor, Department of analytical
chemistry and expertise,
Perm State University
614990, 15, Bukireva street, Perm, Russia
sw.denisova@yandex.ru

Информация для цитирования:

Заболотных С.А., Денисова С.А. Определение алкилбензолсульфокислоты в водных растворах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 17–29. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-17-29.

Zabolotnykh S.A., Denisova S.A. *Opredelenie alkilbenzolsulfokisloty v vodnykh rastvorakh* [Determination of alkylbenzolsulphoic acid in aqueous solutions] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»* = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 1. P. 17–29 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-1-17-29.

УДК 546.98+577.15+547.824

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-30-58

М. С. Денисов,¹ О. Н. Гагарских,¹ Т. А. Утушкина²¹«Институт технической химии УрО РАН», Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия**ПИРИДИНИМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ (II):
СИНТЕЗ И ИНГИБИРОВАНИЕ МОНОАМИНОКСИДАЗЫ**

One-pot синтезом получено 15 цис-пиридилиминовых комплексов палладия (II), в том числе шесть комплексов синтезированных впервые. Состав и строение доказаны методом ЯМР, ИК, РСА и элементным анализом. На головном мозге мышей проводили исследования ингибирования моноаминоксидаз с использованием полученных комплексов. Некоторые вещества: [2,6-диметил-N-((пиридин-2-ил)метил)анилин]-цис-дихлоридопалладий(II), [4-нитро-N-((пиридин-2-ил)метил)анилин]-цис-дихлоридопалладий(II), и цис-дибромидо[2,6-ди(пропан-2-ил)-N-((пиридин-2-ил)метил)анилин]палладий(II), проявили активность (концентрация IC₅₀ составила от 13.09 до 17.66 мкМ). Все исследуемые соединения показали отсутствие цитотоксического эффекта на клеточной линии HEK-293 (эмбриональные клетки почки человека). Оценка острой токсичности цис-дибромидо[2,6-ди(пропан-2-ил)-N-((пиридин-2-ил)метил)анилин]палладий (II) показала, что исследуемый комплекс обладает низкой токсичностью (LD₅₀ > 5000 мг/кг) при внутрибрюшинном введении вещества мышам. Проведены тесты на устойчивость к phosphate-buffered saline pH 7.4 и диметилсульфоксиду. Оценена биодоступность на основании измерения log P.

Ключевые слова: MAO; палладий; N,N'-бидентатные иминовые лиганды*Поступила в редакцию 30.11.2021; после доработки 02.02.2021; принята к публикации 02.02.2021*M.S. Denisov,¹ O.N. Gagarskikh,¹ T.A. Utushkina²¹“Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences”, Perm, Russia² Perm State University, Perm, Russia**PYRIDYLIMINE PALLADIUM(II) COMPLEXES:
ONE-POT SYNTHESIS AND MONOAMINE OXIDASE INHIBITION**

An efficient one-pot synthesis of the cis-pyridylimine palladium (II) complexes is reported. The composition and structure were proved by NMR, IR, X-ray, and elemental analysis. The monoamine oxidase inhibition activity of synthesized complexes, including six complexes previously unknown, were investigated on native mouse brains. Some of the synthesized compounds: cis-dichlorido-2,6-dimethyl-N-((pyridin-2-yl)methylene)anilinepalladium(II), cis-dichlorido-4-nitro-N-((pyridin-2-yl)methylene)anilinepalladium(II), and cis-dibromido-2,6-di(propan-2-yl)-N-((pyridin-2-yl)methylene)anilinepalladium(II) inhibited monoamine oxidase with moderate activity (IC₅₀: 13.09–17.66 μM). None of the studied compounds showed cytotoxic activity against HEK-293 cell line (human kidney embryonic cells). Acute systemic toxicity assay, that is conducted by intraperitoneal injection of cis-dichlorido-4-nitro-N-((pyridin-2-yl)methylene)anilinepalladium(II) indicated low toxicity (LD₅₀ > 5000 mg / kg) for outbred stocks mice. Bioavailability was assessed by logP's measurement.

Keywords: MAO inhibition; Palladium (II) complexes; N,N'-bidentate imine ligands.*Received 02.02.2021; revised 19.02.2021; accepted 24.02.2021*

© Денисов М.С., Гагарских О.Н., Утушкина Т.А., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

В настоящее время психоневрологические расстройства, такие как болезнь Альцгеймера (AD), болезнь Паркинсона (PD) и депрессия, стали серьезной социальной проблемой, привлекающей внимание всего мира [1–4]. Эти нейродегенеративные расстройства являются результатом избыточного метаболизма моноаминов, вызванного чрезмерной экспрессией генов, кодирующих ферменты моноаминоксидаз (MAO) в мозге человека, которая увеличивается с возрастом [1–4]. Известно, что ферменты MAO, локализованные во внешней мембране митохондрий, находятся в виде двух основных изоформ: MAO-A и MAO-B [5, 6]. Чрезмерная экспрессия гена MAO-B у пожилых людей приводит к окислительному стрессу за счет выработки большого количества H_2O_2 , что в свою очередь запускает процесс образования других активных форм кислорода (АФК) [1]. Повышенная концентрация АФК вызывает нарушение функций митохондрий, что приводит к гибели нейронов, чем и объясняется патогенез различных нейродегенеративных нарушений, особенно при AD и PD [2, 7]. Таким образом, разработка ингибиторов моноаминоксидаз (в том числе MAO-B) является перспективным направлением при исследовании взаимосвязи между активностью изоферментов MAO и психоневрологическими расстройствами [1]. Кроме того, изучение ингибирования фермента MAO-A имеет важное значение для создания антидепрессантов, поскольку повышенная экспрессия гена MAO-A связана с атипичной депрессией [8, 9].

На сегодняшний день поиск ингибиторов MAO осуществляется преимущественно среди органических соединений [10–19], так как комплексы с содержанием металлов могут

быть токсичными. В работе N. H. Gama с соавторами показано, что комплексы палладия могут быть нетоксичной альтернативой по сравнению с высокотоксичными комплексами платины, которые выступают в качестве ингибитора протеазы ВИЧ-1 [20]. Также существуют отдельные работы по применению комплексов рутения [21, 22] и железа [23, 24] для лечения нервно-психических расстройств. Комплексы меди, цинка и никеля проверяли на головном мозге крысы с целью изучения активности MAO-B [25]. Неорганическая соль K_2PdCl_4 , также известная как ингибитор MAO, в концентрации 100 мкМ может снизить активность изоферментов MAO-A и MAO-B в условиях до 75% и 66%, соответственно [26]. Известно, что неорганические соли палладия в присутствии буферного фосфата превращаются в нерастворимый $Pd_3(PO_4)_2$, что препятствует использованию неорганических солей палладия в терапии PD [27]. В то время как органические комплексы палладия способны накапливаться в митохондриях живых клеток млекопитающих, сохраняя как каталитическую активность комплексов, так и жизнеспособность клеток линии *Vero* в концентрациях до 50 мкМ [28].

J. Albert с соавторами [29] описали механизм ингибирования MAO палладием, вступающем в комплексообразование по NH альдимидам, получение которых детектировано при реакции превращения аминов, катализируемой MAO (метаболизм норадреналина, серотонина, дофамина и т.д.). Ранее [30] нами были проведены эксперименты, направленные на изучение MAO ингибирования синтезированных органических комплексов палладия в концентрации 100 мкМ, при исследовании которых была отмечена остаточная активность

МАО от 16 до 21%. Таким образом, высокая активность наблюдалась только для комплексов с *цис*-галоген ионным координационным узлом, который также присутствует в пиридиниминовых комплексах.

Экспериментальная часть

В работе используют реактивы чистотой не ниже х.ч. PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $[\text{n-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, 2-пиридинкарбальдегид, 2,6-ди(пропан-2-ил)-анилин, 2,4,6-триметиланилин и 2,6-диметиланилин фирмы «Alfa Aesar» (Великобритания); 3,4,5-триметоксианилин и фармсубстанции кинурамин, разагелин и селегелин («Sigma-Aldrich» США): остальные вещества отечественного производства. CHCl_3 сушат перегонкой над оксидом фосфора (V). Тетрагидрофуран кипятят над натрий/бензофеноном до посинения, затем перегоняют в атмосфере азота. 4-Хлоранилин и бис(ацетонитрил)дихлоридопалладий (II) получают по известным методикам [31] и [32], соответственно. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C записывают в DMSO-d_6 на приборе Bruker Avance Neo 400 (при 400 и 100 МГц) при комнатной температуре или при 75°C ; химические сдвиги (δ) приводят м. д.; в качестве внутреннего стандарта в спектрах ЯМР ^1H используют ГМДС, в спектрах ЯМР ^{13}C – сигналы остаточных протонов растворителя (39.6 м. д.). Константы спин-спинового взаимодействия (J) приводят в Гц. Мультиплеты обозначают как «с» (синглет); «д» (дублет); «дд» (дублет дублетов); «ддд» (дублет дублетов дублетов); «т» (триплет); «дт» (дублет триплетов); «м» (мультиплет); «уш.с» (уширенный синглет); «сеп» (септет). ИК-спектры записывают на Фурье-спектрометре «Bruker FT-IR VERTEX 80v» в вазелиновом масле в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Масс-спектр вещества **12** записывают на приборе Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка капиллярная HP-5ms, 30000×0.25 мм, 0.25 мкм, температура испарителя 260°C , программирование температуры в пределах $20\text{--}40$ град/мин, газ-носитель – гелий, 1 мл/мин, масс-спектры получают методом электронного удара (70 эВ). Температуру плавления определяют на приборе ПТП-2. УФ-спектры записаны в диапазоне $200\text{--}1000$ нм на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр, Россия); $l = 1$ см. Элементный анализ (С, Н, N) проводят на приборе CHNS VARIO EL CUBE (Германия). Концентрирование и испарение растворителей после реакции или экстракции выполняют на роторном испарителе Heidolph Laborota 4000 Efficient (Германия) при пониженном давлении. Все комплексы **1–11**, **13–15** практически не растворимы в воде, плохо растворимы в хлороформе (недостаточно для записи ЯМР-спектров), хорошо в ДМСО (достаточно для записи спектров ЯМР и проведения биологических испытаний).

Общая методика синтеза комплексов палладия (1–11): К раствору 2-пиридинкарбальдегида (0.038 мл, 0.4 ммоль) в CH_3CN (20 мл) добавляют соответствующее количество анилина (0.4 ммоль). Смесь кипятят в течение часа. Затем добавляют PdCl_2 (0.071 г, 0.4 ммоль). В ходе реакции образуется оранжевый или желтый осадок. Кипячение продолжают в течение часа, и затем образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают CH_3CN (2×5 мл) и сушат в вакууме для получения чистого пиридиниминового палладиевого комплекса. В случае отсутствия осадка через час растворитель отгоняют в вакууме

до тех пор, пока комплекс не начнет осаждаться.

цис-Дихлоридо[N-((пиридин-2-ил)метил-ен)анилин]палладий (II) (1) [33] получают в соответствии с общей методикой, анилин (0.036 мл, 0.4 ммоль). Выход: 0.082 г (56%), оранжевые кристаллы, т.пл. 260–264 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.13 (д, 1H, H-6', J = 5.2); 8.73 (с, 1H, *Нимина*); 8.40 (ддд, 6.8, 1.2 1H, H-4', J = 8.8); 8.23 (д, 1H, H-3', J = 6.8); 7.95 (ддд, 1H, H-5', J₁ = 8.8, J₂ = 5.2, J₃ = 1.4); 7.50–7.42 (м, 5H, H-2,3,4,5,6).

[2,4-Диметил-N-((пиридин-2-ил)метил-ен)анилин]-цис-дихлоридопалладий (II) (2) получают в соответствии с общей методикой, 2,4-диметиланилин (0.050 мл, 0.4 ммоль). Выход: 0.099 г (64%), оранжевые кристаллы, т.пл. 291–298 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.10 (д, 1H, H-6', J = 5.4); 8.62 (с, 1H, *Нимина*); 8.39 (ддд, 1H, H-4', J₁ = 7.8, J₂ = 7.8, J₃ = 0.8); 8.19 (д, 1H, H-3', J = 7.6), 7.95 (ддд, 1H, H-5' J₁ = 7.6, J₂ = 5.4, J₃ = 0.8), 7.07 (уш.с, 3H, H-2,3,5,6), 2.38 (с, 3H, Me-4), 2.31 (с, 3H, Me-2). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆, δ, м.д.): 172.5; 155.4; 150.0; 144.5; 140.9; 137.2; 130.7; 130.4; 129.0; 128.8; 126.2; 122.3; 20.3; 18.0. ИК-спектр (ваз.), ν/см⁻¹: 3016 (сл.); 1619 (сл.); 1606 (сл.); 1588; 1567 (сл.); 1491 (сл.); 1357 (сл.); 1306 (сл.); 1270 (сл.); 1544 (сл.); 1234 (сл.); 1205 (сл.); 1157; 1122 (сл.); 1109 (сл.); 1053 (сл.); 1034 (сл.); 1003 (сл.); 982 (сл.); 973 (сл.); 960 (сл.); 937 (сл.); 914 (сл.); 828, 790 (сл.); 777 (с); 739 (сл.); 600 (сл.); 578 (сл.), 513 (сл.); 426 (сл.). Найдено (%): С, 43.39; Н, 3.73; N, 7.18. C₁₄H₁₄Cl₂N₂Pd. Вычислено (%): С, 43.38; Н, 3.64; N, 7.23.

цис-Дихлоридо[2,4,6-триметил-N-((пиридин-2-ил)метил)анилин]палладий (II) (3) [34] получают в соответствии с общей методикой, 2,4,6-триметиланилин (0.056 мл, 0.4 ммоль). Выход: 0.090 г (56%), оранжевые кристаллы, т.пл. 282 – 284 °С (CH₃CN), (см. лит. [34] 293 °С). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.12 (дд, 1H, H-6', J₁ = 5.4, J₂ = 1.0); 8.62 (с, 1H, *Нимина*); 8.40 (ддд, 1H, H-4', J₁ = 7.8, J₂ = 7.6, J₃ = 1.2); 8.18 (д, 1H, H-3', J₁ = 7.6, J₂ = 0.8); 8.00 (ддд, 1H, H-5', J₁ = 7.8, J₂ = 5.4, J₂ = 1.6); 6.92 (уш.с, 2H, H-3,5); 2.27 (уш.с, 9H, Me-2,4,6).

цис-Дихлоридо[2-метил-N-((пиридин-2-ил)метил)анилин]палладий(II) (4) [35] получают в соответствии с общей методикой, 2-метиланилин (0.043 мл, 0.4 ммоль). Выход: 0.109 г (73%), оранжевые кристаллы, т.пл. 285–288 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.09 (дд, 1H, H-6', J₁ = 5.4, J₂ = 1.0); 8.64 (с, 1H, *Нимина*); 8.38 (ддд, 1H, H-4', J₁ = 8.0, J₂ = 7.6, J₃ = 1.2); 8.18 (дд, 1H, H-3', J₁ = 7.6, J₂ = 0.8); 7.95 (ддд, 1H, H-5', J₁ = 8.0, J₂ = 5.4, J₃ = 1.4); 7.24–7.32 (м, 3H, H-3,4,5); 7.18 (дд, 1H, H-6, J₁ = 7.4, J₂ = 1.8); 2.41 (с, 3H, Me-2). Найдено (%): С, 42.00; Н, 3.25; N, 7.52. C₁₃H₁₂Cl₂N₂Pd. Вычислено (%): С, 41.80; Н, 3.24; N, 7.50.

[2,6-Диметил-N-((пиридин-2-ил)метил-ен)анилин]-цис-дихлоридопалладий (II) (5) [36] получают в соответствии с общей методикой, 2,6-диметиланилин (0.049 мл, 0.4 ммоль). Выход: 0.050 г (32%), красные крупные кристаллы, т.пл. 312–314 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.14 (дд, 1H, H-6', J₁ = 5.6, J₂ = 0.8); 8.67 (с, 1H, *Нимина*); 8.42 (ддд, 1H, H-4', J₁ = 7.8, J₂ = 7.6, J₃ = 1.6); 8.20 (ддд, 1H, H-3', J₁ = 7.6, J₂ = 1.2, J₃ = 0.4);

8.00 (ддд, 1H, H-5', $J_1 = 7.8, J_2 = 5.6, J_3 = 1.6$); 7.19 (дд, 1H, H-4, $J_1 = 8.6, J_2 = 6.2$); 7.13 (д, 1H, H-3, $J = 8.6$); 7.13 (д, 1H, H-5, $J = 6.2$); 2.32 (с, 6H, Me-2,6).

[2,6-Ди(пропан-2-ил)-N-((пиридин-2-ил)-метиле)анилин]-цис-дихлоридопалладий (II) (6) [37] получают в соответствии с общей методикой или при четырех кратном увеличении загрузки, 2,6-ди(пропан-2-ил)анилин (0.075 мл, 0.4 ммоль) или (0.302 мл, 1.6 ммоль, при четырехкратном увеличении). Выход: 0.104 г (59%) или 0.603 г (85%) соответственно, красные крупные кристаллы, т.пл. 290–295 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.11 (дд, 1H, H-6', $J_1 = 5.6, J_1 = 0.8$); 8.86 (с, 1H, *Нимина*); 8.44 (ддд, 1H, H-4', $J_1 = 7.8, J_2 = 7.6, J_3 = 1.6$); 8.24 (дд, 1H, H-3', $J_1 = 7.6, J_2 = 0.8$); 8.02 (ддд, 1H, H-5', $J_1 = 7.8, J_1 = 5.6, J_1 = 1.4$); 7.35 (т, 1H, H-4, $J = 7.7$); 7.22 (д, 2H, H-3,5, $J = 7.7$); 3.25 (сеп, 1H, CHMe, $J = 6.8$); 1.30 (д, 6H, Me, $J = 6.8$); 1.13 (д, 6H, Me, $J = 6.8$). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆, δ, м.д.): 173.9; 154.8; 150.5; 142.8; 141.5; 140.4; 129.8; 129.8; 128.2; 122.3; 28.0; 24.0; 22.6.

цис-Дихлоридо[4-фтор-N-((пиридин-2-ил)метиле)анилин]палладий(II) (7) [38] получают в соответствии с общей методикой, 4-фторанилин (0.038 мл, 0.4 ммоль). Выход: 0.123 г (82%), оранжевые кристаллы, т.пл. 309–312 °С (CH₃CN) (см. лит. [38] 328 °С). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.10 (д, 1H, H-6', $J = 5.2$), 8.78 (с, 1H, *Нимина*); 8.44 (ддд, 1H, H-4', $J_1 = 8.8, J_2 = 6.8, J_3 = 1.2$); 8.24 (д, 1H, H-3', $J = 6.8$); 7.98 (ддд, 1H, H-5', $J_1 = 8.8, J_2 = 5.2, J_3 = 1.2$); 7.53 (дд, 2H, H-2,6, $J_1 = 8.8, J_1 = 4.8$); 7.34 (т, 2H, H-3,5, $J = 8.8$).

цис-Дихлоридо[4-хлор-N-((пиридин-2-ил)метиле)анилин]палладий(II) (8) полу-

чают в соответствии с общей методикой, 4-хлоранилин (0.051 г, 0.4 ммоль). Выход: 0.148 г (93%), желтые кристаллы, т.пл. 311–313 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.12 (д, 1H, H-6', $J = 5.2$); 8.78 (с, 1H, *Нимина*); 8.41 (ддд, 1H, H-4', $J_1 = 8.4, J_2 = 7.2, J_3 = 1.2$); 8.23 (д, 1H, H-3', $J = 7.2$); 7.96 (ддд, 1H, H-5', $J_1 = 8.4, J_1 = 5.2, J_1 = 1.2$); 7.53 (д, 2H, H-2,6, $J = 8.8$); 7.48 (д, 2H, H-3,5, $J = 8.8$). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆, δ, м.д.): 172.6; 155.5; 150.0; 145.5; 141.0; 132.8; 129.4; 129.0; 128.0; 125.7. ИК-спектр (ваз.), ν/см⁻¹: 3087 (сл.); 3073 (сл.); 3057 (сл.); 3026; 3017; 1589 (сл.); 1484; 1409 (сл.); 1362; 1304 (сл.); 1296 (сл.); 1244 (сл.); 1200 (сл.); 1173 (сл.); 1109 (сл.); 1095 (сл.); 1055 (сл.); 1031 (сл.); 1013 (сл.); 968 (сл.); 954 (сл.); 936 (сл.); 920 (сл.); 843; 806 (с); 772; 759; 734 (сл.); 703 (сл.); 575 (сл.); 529 (сл.); 512 (сл.); 419. Найдено (%): C, 36.77; H, 2.18; N, 7.10. C₁₂H₉Cl₂N₂Pd. Вычислено (%): C, 36.58; H, 2.30; N, 7.11.

[4-Бром-N-((пиридин-2-ил)метиле)анилин]-цис-дихлоридопалладий(II) (9) [34] получают в соответствии с общей методикой, 4-броманилин (0.069 г, 0.4 ммоль). Выход: 0.172 г (98%), желтые кристаллы, т.пл. 310–311 °С (CH₃CN) (см. лит. [34] 310 °С). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.12 (д, 1H, H-6', $J = 4.8$); 8.76 (с, 1H, *Нимина*); 8.41 (ддд, 1H, H-4', $J_1 = 7.8, J_1 = 7.6, J_1 = 1.4$); 8.23 (дд, 1H, H-3', $J_1 = 7.6, J_2 = 0.8$); 7.96 (ддд, 1H, H-5', $J_1 = 7.8, J_2 = 4.8, J_3 = 1.4$); 7.67 (дд, 2H, H-2,6, $J_1 = 8.8, J_1 = 2.4$); 7.41 (дд, 2H, H-3,5, $J_1 = 8.8, J_2 = 2.4$).

цис-Дихлоридо[3,5-дихлор-N-((пиридин-2-ил)метиле)анилин]палладий(II) (10) получают в соответствии с общей методикой, 3,5-дихлоранилин (0.065 г, 0.4 ммоль). Выход: 0.136 г (79%), оранжевые кристаллы, т.пл.

316–318 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.11 (д, 1H, H-6', J = 5.6); 8.87 (с, 1H, *Нимина*); 8.43 (ддд, 1H, H-4', J₁ = 7.8, J₂ = 7.6, J₃ = 1.4); 8.25 (дд, 1H, H-3', J₁ = 7.6, J₁ = 0.8); 7.99 (ддд, 1H, H-5', J₁ = 7.8, J₂ = 5.6, J₃ = 1.4); 7.65 (д, 1H, H-4, J = 1.8); 7.56 (д, 2H, H-2,6, J = 1.6). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 173.9; 155.3; 150.2; 148.2; 141.2; 133.2; 129.8; 129.4; 127.7; 123.1. ИК-спектр (ваз.), ν/см⁻¹: 3119 (сл.); 3103 (сл.); 3067 (сл.); 3056 (сл.); 1593; 1580; 1568 (с); 1450 (сл.); 1434; 1423 (сл.); 1410 (сл.); 1356 (сл.); 1300 (сл.); 1280 (сл.); 1241; 1209 (сл.); 1161 (сл.); 1110; 1099 (сл.); 1050 (сл.); 1033 (сл.); 967; 953 (сл.); 884 (сл.); 867 (сл.); 851 (сл.); 803; 768; 714 (сл.); 673 (сл.); 507 (сл.); 421 (сл.). Найдено (%): С, 34.08; Н, 1.75; N, 6.54. C₁₂H₈Cl₄N₂Pd. Вычислено (%): С, 33.64; Н, 1.88; N, 6.54.

***цис*-Дихлоридо[3,4,5-триметокси-N-(пиридин-2-ил)метилена]анилин]палладий (II) (11)** получают в соответствии с общей методикой, 3,4,5-триметоксианилин (0.073 г, 0.4 ммоль). Выход: 0.135 г (75%), желтые кристаллы, т.пл. 267–268 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.13 (д, 1H, H-6', J = 5.2); 8.72 (с, 1H, *Нимина*); 8.40 (ддд, 1H, H-4', J₁ = 7.8, J₁ = 7.6, J₁ = 0.8); 8.21 (д, 1H, H-3', J = 7.6); 7.94 (ддд, 1H, H-5', J₁ = 7.8, J₂ = 5.2, J₃ = 1.2); 6.89 (с, 2H, H-2,6); 3.86 (с, 6H, OMe-3,5); 3.77 (с, 3H, OMe-4). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 171.2; 155.5; 151.9; 149.9; 142.3; 140.9; 137.9; 129.0; 128.6; 102.7; 59.9; 56.1. ИК-спектр (ваз.), ν/см⁻¹: 3106 (сл.); 3064 (сл.); 3031 (сл.); 1567 (сл.); 1505(сл.); 1422 (сл.); 1356 (сл.); 1325 (сл.); 1303 (сл.); 1240; 1186 (сл.); 1158; 1129 (с); 1032 (сл.); 1012 (сл.); 945 (сл.); 838 (сл.); 772 (сл.); 646 (сл.); 514 (сл.); 420 (сл.). Найдено (%): С, 40.18; Н, 3.69;

N 6.20. C₁₅H₁₆Cl₂N₂Pd. Вычислено (%): С, 40.07; Н, 3.59; N, 6.23.

4-Нитро-N-[(*E*)-пиридин-2-илметилилиден]анилин (12) [39]: 2-пиридинкарбальдегид (0.55 мл, 6.3 ммоль) и 4-нитроанилин (0.87 г, 6.3 ммоль) растворяют в смеси метанола (7,5 мл) и сухого тетрагидрофурана (7.5 мл); смесь кипятят 5 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении, получают желтый порошок, который промывают 5 мл безводного CHCl₃. Выход: 0.292 г (20%), желтый порошок, т.пл. 135–137 °С (CHCl₃) (см. лит. [34] 130.2–131.5 °С). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (*Иотн* (%)): 228 (8), 227 (60) [M]⁺, 226 (100), 210 (13), 200 (11), 181 (8), 180 (27), 179 (9), 155 (6), 154 (45), 142 (6), 127 (7), 105 (11), 103 (8), 79 (33), 78 (11), 76 (16), 63 (6), 52 (10), 51 (8), 50 (9).

***цис*-Дихлоридо-[4-нитро-N-(пиридин-2-ил)метилена]анилин]палладий(II) (13)** [34]: **12** (0.100 г, 0.44 ммоль) добавляют к раствору бис(ацетонитрил)дихлоридапалладия(II) (0.104 г, 0.40 ммоль) в CH₃CN (1.5 мл); смесь перемешивают при комнатной температуре 14 ч. Полученный оранжевый осадок промывают холодным CHCl₃ и затем Et₂O. Осадок сушат в вакууме. Выход: 0.121 г (75 %), желтые кристаллы, т.пл. 300–301 °С (Et₂O) (см. лит. [39] 301 °С) Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.11 (д, 1H, H-6', J = 4.8); 8.90 (с, 1H, *Нимина*); 8.46 (ддд, 1H, H-4', J₁ = 7.8, J₂ = 7.6, J₃ = 1.4); 8.37 (дт, 1H, H-3,5, J₁ = 9.2, J₂ = 2.4); 8.29 (дд, 1H, H-3', J₁ = 7.6, J₁ = 1.2); 8.02 (ддд, 1H, H-5', J₁ = 7.8, J₁ = 4.8, J₁ = 1.4); 7.72 (дд, 1H, H-2,6, J₁ = 8.8, J₂ = 2.4).

***цис*-Диiodидо[2,6-Ди(пропан-2-ил)-N-(пиридин-2-ил)метилена]анилин]палладий (II) (14)**: В 20 мл CH₃CN добавляют **6** (0.178 г, 0.4 ммоль), KI (0.332 г, 2.0 ммоль). Смесь пе-

ремешивают в течение часа. Затем раствор медленно испаряется на воздухе, оставляя черные кристаллы, осаждающиеся на стеклянных стенках. Эти кристаллы отфильтровывают и промывают водой. Чистоту подтверждают ТСХ. Кристаллы высушивают под вакуумом. Выход: 0.196 г (78%), черные кристаллы, т.пл. 268–270 °С (H₂O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.66 (д, 1H, H-6', J = 4.4); 9.01 (с, 1H, *Нимина*); 8.42 (дд, 1H, H-4', J₁ = 7.6, J₂ = 6.8); 8.29 (д, 1H, H-3', J = 6.8); 8.03 (дд, 1H, H-5', J₁ = 7.6, J₂ = 4.4); 7.30 (т, 1H, H-4, J = 7.3); 7.24 (д, 2H, H-3,5, J = 7.3); 3.61 (сеп, 1H, СНMe, J = 6.9); 1.30 (д, 6H, Me, J = 6.9); 1.10 (д, 6H, Me, J = 6.9). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 172.9; 154.4; 152.7; 140.7; 139.8; 130.1; 129.1; 127.6; 122.5; 28.0; 24.1; 22.0. ИК-спектр (ваз.), ν/см⁻¹: 3066 (сл.); 3016 (сл.); 2993; 1616 (сл.); 1591; 1565 (сл.); 1362; 1329 (сл.); 1303; 1270 (сл.); 1257 (сл.); 1228 (сл.); 1177 (сл.); 1161 (сл.); 1107 (сл.); 1060 (сл.); 1042 (сл.); 1021 (сл.); 981(сл.); 970 (сл.); 956 (сл.); 937 (сл.); 915 (сл.); 802; 769 (с); 762; 739 (сл.); 650 (сл.); 585 (сл.); 505 (сл.); 420 (сл.). Найдено (%): С, 34.52; Н, 3.74; N, 4.43. С₁₈H₂₂I₂N₂Pd. Вычислено (%): С, 34.50; Н, 3.54; N, 4.47.

цис-Дибромидо[2,6-ди(пропан-2-ил)-N-(пиридин-2-ил)метилена]анилин]палладий (II) (15): К раствору 2-пиридинкарбальдегида (0.036 мл, 0.4 ммоль) в CH₃CN (30 мл) добавляют 2,6-ди(пропан-2-ил)анилин (0.075 мл, 0.4 ммоль). Смесь кипятят в течение часа. Далее добавляют Pd(OAc)₂ (0.090 г, 0.4 ммоль) и [n-Vu₄N]Br (0.516 г, 1.6 ммоль). Кипячение продолжают в течение 4 ч (ТСХ контроль) и затем растворитель удаляют на роторном испарителе. Неочищенный продукт промывают водой и

кристаллизуют из CH₃CN. Выход: 0.185 г (87%), оранжевые кристаллы, т.пл. > 320 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.37 (д, 1H, H-6', J = 3.6); 8.83 (с, 1H, *Нимина*), 8.42 (дд, 1H, H-4', J₁ = 7.6, J₂ = 7.2); 8.27 (д, 1H, H-3', J = 7.2), 8.01 (дд, 1H, H-5', J₁ = 7.6, J₂ = 3.6); 7.32 (т, 1H, H-4, J = 7.6); 7.21 (д, 2H, H-3,5, J = 7.6); 3.26 (сеп, 1H, СНMe, J = 6.7); 1.33 (д, 6H, Me, J = 6.7); 1.15 (д, 6H, Me, J = 6.7); изопропилметильные группы химически различаются из-за их ориентации на «передний» или «задний» относительно координационного узла связи с затрудненным вращением фенильной группы вокруг связи С – N. Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, δ, м.д.): 173.3; 154.5; 151.3; 140.9; 140.3; 140.0; 129.6; 129.3; 127.8; 122.6; 27.8; 23.7; 22.1. ИК-спектр (ваз.), ν/см⁻¹: 3099 (сл.); 3069 (сл.); 1615 (сл.); 1589; 1565 (сл.); 1364; 1331 (сл.); 1301; 1273 (сл.); 1255 (сл.); 1228; 1180 (сл.); 1159 (сл.); 1107 (сл.); 1061 (сл.); 1043 (сл.); 1027 (сл.); 981 (сл.); 959 (сл.); 939 (сл.); 919 (сл.); 805; 771; 765 (с); 739 (сл.); 655 (сл.); 589 (сл.); 550 (сл.); 510 (сл.); 424 (сл.). Найдено (%): С, 42.83; Н, 4.69; N 4.45. С₁₈H₂₂Br₂N₂Pd. Вычислено (%): С, 40.59; Н, 4.16; N, 5.26.

Смешанный комплекс цис-дигаллагено[2,6-Ди(пропан-2-ил)-N-(пиридин-2-ил)метилена]анилин]палладий (II) (17) В 60 мл CH₃CN вносят 177.5 мг (0.4 ммоль) комплекса **6** и 238 мг (2 ммоль) KBr. Смесь кипятят 6 ч и затем растворитель удаляют на роторном испарителе. Неочищенный продукт промывают водой и кристаллизуют из CH₃CN. Выход: 160 мг (83%), красные кристаллы, т.пл. > 320 °С (CH₃CN). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ, м.д., J/Гц): 9.33–9.04 (м, 1H, H-6'); 8.90–8.83 (м, 1H, *Нимина*), 8.39–8.46 (м, 1H, H-4'); 8.21–

8.24 (д, 1Н, Н-3'), 7.98–8.05 (м, 1Н, Н-5'); 7.28–7.36 (м, 1Н, Н-4); 7.20 (д, 2Н, Н-3,5, $J = 8.0$); 3.15–3.26 (м, СНМе); 1.27–1.30 (м, Ме); 1.09–1.13 (м, 6Н, Ме); ИК-спектр (ваз.), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3100 (сл.); 3070 (сл.); 1590; 1565 (сл.); 1364; 1332 (сл.); 1301; 1274 (сл.); 1255 (сл.); 1228; 1181 (сл.); 1165 (сл.); 1159 (сл.); 1150 (сл.); 1107 (сл.); 1061 (сл.); 1043 (сл.); 1028 (сл.); 981 (сл.); 959 (сл.); 939 (сл.); 919 (сл.); 806; 771; 765 (с); 739 (сл.); 656 (сл.); 590 (сл.); 511 (сл.); 424 (сл.). Найдено (%): С, 44.04; Н, 4.95; N 5.65. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Br}_{1.15}\text{Cl}_{0.85}\text{N}_2\text{Pd}$. Вычислено (%): С, 43.69; Н, 4.48; N, 5.66.

Тест на устойчивость – это исследование, которое показывает неизменность комплекса при экспозиции с *phosphate-buffered saline* pH 7.4 (PBS). Подтверждение неизменности комплекса разрешает использование PBS в биологических исследованиях. К 500 мл PBS при перемешивании добавляют 0.022 г **6** в 1.5 мл ДМСО. Смесь выдерживают при 37°C в течение 2 ч. Затем экстрагируют в CHCl_3 (2×100 мл). Органический слой высушивают над MgSO_4 . Растворитель удаляют при пониженном давлении. Выход: 0.005 г (23%), желтый порошок. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 9.11 (д, 1Н, Н-6', $J = 3.6$); 8.80 (с, 1Н, *Нимина*); 8.41 (ддд, 1Н, Н-4', $J_1 = 8.4$, $J_2 = 6.8$, $J_3 = 1.2$); 8.23 (д, 1Н, Н-3', $J = 6.8$); 7.99 (ддд, 1Н, Н-5, $J_1 = 8.4$, $J_2 = 3.6$, $J_3 = 1.2$); 7.33 (т, 1Н, Н-4, $J = 7.7$); 7.21 (д, 2Н, Н-3,5, $J = 7.7$); СНМе закрыт водой; 1.31 (д, 6Н, Ме, $J = 6.8$); 1.13 (д, 6Н, Ме, $J = 6.8$).

Острая токсичность на мышах. В эксперименте используют белых лабораторных аутбредных мышей стока. Подготовка животных включает отбор по полу (самцы), возрасту и состоянию здоровья. Эксперимент осуществ-

ляется на самцах, так как нет оснований предполагать наличие у вещества **15** полоспецифического действия. Эксперимент на самцах потребовал бы учета гормонального цикла, что усложнило бы рандомизацию. В рамках выделенной субпопуляции выполняется рандомизация в группы с использованием генератора случайных чисел в экспериментальные группы по 4 животных (5 экспериментальных (дозовых) групп) [40–42]. Животные в группах маркируются методом нанесения сквозных индивидуальных меток. Проверка качества рандомизации выполняется на основе тестирования значимости сдвигов масс и гомогенности дисперсий – до эксперимента. Вещество **15** суспензируется в 1%-ном крахмальном растворе (вещество не является водорастворимым), и вводится животным внутривентриально (*intraperitoneal*) в дозах 316, 631, 1260, 2500 и 5000 мг/кг согласно методике Прозоровского [43]. Первые сутки после введения животные находятся под контролем экспериментатора постоянно (визуальный осмотр каждый час). Начиная со вторых суток, животные осматриваются раз в два часа на предмет отклонений от нормального состояния (экспертная оценка). Животные имеют неограниченный доступ к воде (всегда) и пище (через 3 часа после введения).

Тест на липофильность. 1 л дистиллированной воды перемешивают с 60 мл октанола-1 в течение двух суток с целью взаимного насыщения. 16 мг комплекса **15** перемешивают в 20 мл октанола-1 насыщенного водой в течение двух суток. Суспензию фильтруют. Фильтрат доводят до 30 мл октанола-1 насыщенным водой. С аликвоты раствора записывают УФ-спектр с 180 по 900 н.м с шагом 1 н.м. от-

носителем отканола-1, насыщенного водой. 20 мл раствора перемешивают с 980 мл воды, насыщенном отканолом-1 в течение двух суток. Затем отбирается аликвота органической фазы для записи УФ-спектра аналогичным образом. $\log P$ рассчитывается по формуле ниже, где D_0 – оптическая плотность раствора до экстракции, а D_1 – оптическая плотность раствора после экстракции. Расчет осуществляется для длин волн в интервале [267 ÷ 433] н.м., так как при меньших волнах наблюдается зашкаливание, а при больших – около нулевые значения оптической плотности. Значения $\log P$ для разных длин волн усредняется, погрешность рассчитывается методом Стьюдента с доверительным интервалом 95%:

$$\log P = \lg \left(\frac{D_1}{D_0 - D_1} * \frac{980}{20} \right).$$

Определение МАО-ингибирующей активности. Ферментативную активность МАО в гомогенате головного мозга мышей определяют по методам [44, 45] с модификациями, основанными на флуориметрическом измерении 4-гидроксихинолина, образующегося при ферментативном окислении кинурамина. Гомогенат готовят из ткани головного мозга мышей в соотношении 1 г ткани мозга на 8 мл буфера (0.1 М *phosphate-buffered saline* pH 7.4 (PBS)). Гомогенат центрифугируют при 1000 g в течение 30 мин, затем надосадочную жидкость отбирают и центрифугируют при 10000 g в течение 30 мин. Далее осадок ресуспендируют в 0.01 М PBS до содержания белка 125 мкг/мл. Концентрацию белка определяют методом Лоури [46]. Для определения активности МАО в 96-луночный черный планшет (SPL) вносят суспензию митохондрий по 100 мкл/лунка и инкубируют при 37°C в течение

30 мин. Исследуемые соединения в количестве 1 мкмоль растворяют в 100 мкл 100% ДМСО, разводят в PBS и добавляют к суспензии митохондрий таким образом, чтобы получить заданные конечные концентрации веществ от 100 до 3.125 мкМ (Концентрация ДМСО от 1 до 0.031% соответственно). После 30 мин инкубации ферментативную реакцию инициируют добавлением неселективного субстрата кинурамина («Sigma-Aldrich», США) с концентрацией 0.2 мг/мл в PBS по 50 мкл/лунка. Затем планшеты инкубируют при 37°C в течение 30 мин, после чего реакцию останавливают добавлением 50 мкл 10%-ной трихлоруксусной кислоты и 50 мкл 1 М NaOH. Интенсивность флуоресценции 4-гидроксихинолина, который был образован из кинурамина, измеряют при длине волны излучения 380 нм и длине волны возбуждения 320 нм с помощью планшетного спектрофотометра FLUOstar Optima («BMG Labtech», Германия). В качестве положительного контроля используют суспензию митохондрий с добавлением ДМСО до конечной концентрации 1%. Активность фермента в контрольном эксперименте принимают за 100%. В качестве препаратов сравнения используют ингибиторы МАО разагилин и селегелин («Sigma-Aldrich», США), которые вносят по аналогии с тестируемыми соединениями. Все эксперименты проводят в трехкратной повторности. Значение IC_{50} рассчитывают как концентрацию вещества, уменьшающую окисление кинурамина естественной смесью МАО на 50%.

МТТ-тест. Цитотоксическую активность полученных соединений 1–11, 13–15 изучают с помощью МТТ-теста на клеточной линии НЕК-293 (эмбриональные клетки почки чело-

века). Культуры клеток выращивают в среде DMEM с добавлением 10%-ной эмбриональной телячьей сыворотки, 2мМ L-глутамина и 1%-ного гентамицина при 37°C и 5% CO₂ во влажной атмосфере. Синтезируемые комплексы растворяют аналогичным образом, описанным выше, и вносят в монослой клеток в концентрациях от 100 до 3.125 мкМ. Выживаемость клеток оценивают через 72 ч инкубации с исследуемыми соединениями путем добавления раствора МТТ и последующего определения оптической плотности образовавшегося формазана при 544 нм на спектрофотометре FLUOstar Optima («BMG Labtech», Германия). В качестве количественного показателя цитотоксичности рассчитывают концентрацию тестируемого соединения, которая вызывает гибель 50% клеток (IC₅₀) [47].

Рентгеноструктурное исследование соединений 16 и 17. Монокристаллы соединений **16** и **17** выращивают из CH₃CN. Набор экспериментальных отражений получают на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°). Поглощение учитывается эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [48]. Структуры определяются с помощью программы SHELXS [49] и уточняются полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех не водородных атомов с помощью программы SHELXL [50] с графическим интерфейсом OLEX2 [51]. Атомы водорода включаются в уточнение в модели «наездника».

Соединение 16. Моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, C₁₈H₂₂Br_{0.58}Cl_{1.42}N₂Pd, $M = 469.35$, $a =$

10.0989(12) Å, $b = 12.5877(18)$ Å, $c = 14.931(2)$ Å, $\beta = 94.416(13)^\circ$, $V = 1892.4(5)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.647$ г·см⁻³, $\mu = 2.401$ см⁻¹. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.0383$ (для 3661 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0931$ (для всех 4424 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0.0321$), $S = 1.063$, $N_{\text{par}} = 232$.

Соединение 17. Моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, C₁₈H₂₂Br_{1.15}Cl_{0.85}N₂Pd, $M = 494.69$, $a = 10.2263(17)$ Å, $b = 12.604(3)$ Å, $c = 14.912(3)$ Å, $\beta = 94.833(16)^\circ$, $V = 1915.2(6)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.716$ г·см⁻³, $\mu = 3.482$ см⁻¹. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.0645$ (для 3084 отражений с $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1654$ (для всех 4434 независимых отражений, $R_{\text{int}} = 0.0914$), $S = 1.023$, $N_{\text{par}} = 232$.

Результаты и обсуждение

Конденсация 2-пиридинкарбоксальдегида с ароматическими аминами дает лиганды основания Шиффа, которые склонны к гидролизу иминной связи во «влажных» органических растворителях. В свою очередь, многокомпонентная реакция *one-pot* экономит не только время, но и другие ресурсы, позволяет избежать длительных процессов разделения и очистки промежуточных соединений при одновременном повышении выхода [52–57]. Комплексы **1–11** были получены известным *one-pot* методом [58]. Для широкого ряда анилинов выход продуктов реакции варьировался от умеренных (32%) до высоких (98%) (схема 1). У нас не было оснований предпочитать одни анилины другим. Конкретные анилины были выбраны для максимизации разнообразия.

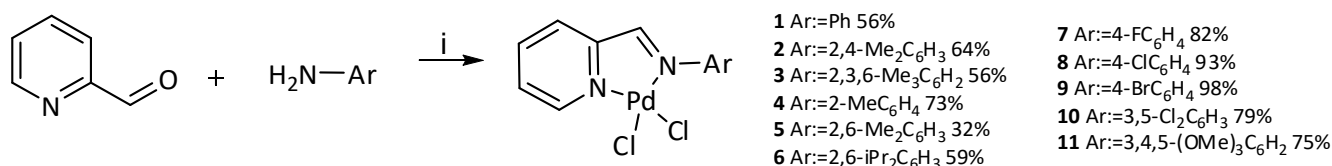
Следует отметить, что *one-pot* метод из работы [58] оказался непригодным для получения комплекса **13** из 4-нитроанилина. Соеди-

нение **13** было получено известными методами в две стадии [39, 34] (схема 2).

Известно, что замещение хлора бромом в палладиевых комплексах повышает MAO-ингибирующую активность [30]. В литературе описаны методы прямого замещения хлора на бром [59, 60], иод [59, 61]. Однако в нашем случае только прямое замещение на иод оказалось успешным (схема 3). Для получения бромидного комплекса **15**, мы разработали другой *one-pot* метод (схема 4). В нем в качестве источника палладия используется Pd(OAc)₂ вместо PdCl₂, так как при использовании PdCl₂ совместно с [n-Bu₄N]Br образуется комплекс смешанного состава по галогенид-ионам, что подтверждено PCA **16**. Новизна метода синте-

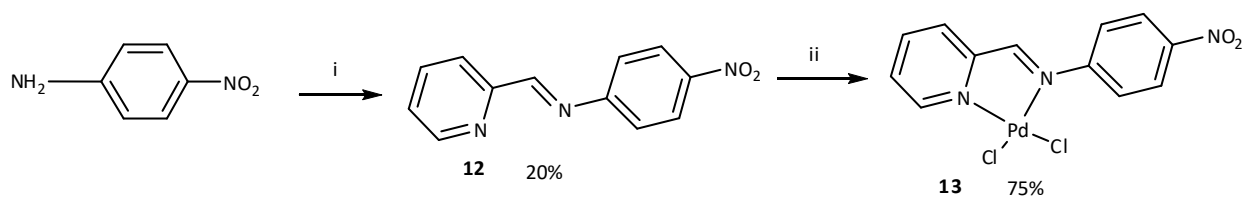
за комплекса **15** проверена анализом превращений в поисковых системах Reaxys и Scifinder. Поиск в указанных базах данных проводился в соответствии с условиями превращений и источником палладия без использования ключевого слова «*one-pot*», ограничивающего выдачу. В результате поиска данных по запросу не обнаружено, поэтому метод синтеза комплекса **15** можно считать новым. Показано, что десятикратное масштабирование получения комплекса **15** снижает выход с 87% до 65%. В то время как на примере комплекса **6** показано, что четырехкратное масштабирование, наоборот, повышает выход с 59% к 85%.

Схема 1



i. кипячение, CH₃CN, 1ч, затем добавление PdCl₂, кипячение, 1ч.

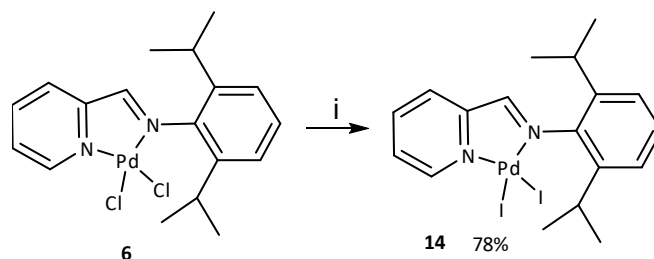
Схема 2



i. 2-пиридинкарбальдегид, CH₃OH, ТГФ, кипячение, 5ч;

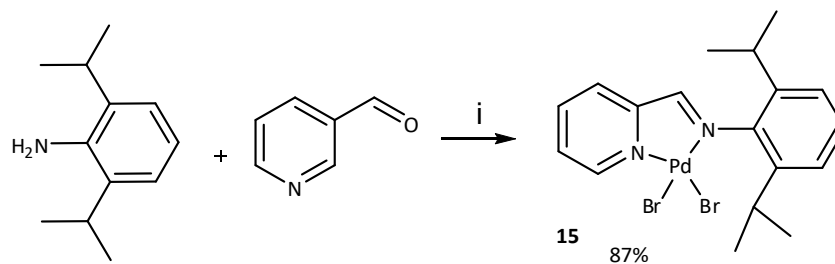
ii. бис(ацетонитрил)дихлоридопалладий(II), CH₃CN, 14ч, 20°C.

Схема 3



i. 5 эквивалентов KI, CH₃CN, 1ч, 20°C.

Схема 4



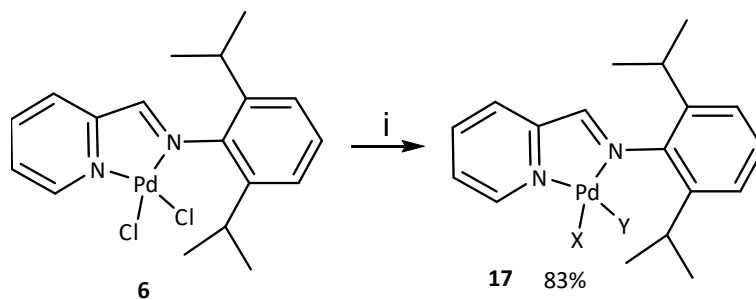
i. Pd(OAc)₂, 4 эквивалента [n-Bu₄N]Br, CH₃CN, кипячение, 5ч.

Все комплексы **1–11**, **13–15** являются устойчивыми как к окислению, так и к гидролизу на воздухе при комнатной температуре. Состав, структура и чистота полученных соединений были подтверждены с использованием аналитических и спектроскопических методов. ИК-спектры комплексов согласуются с предполагаемыми структурами. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения, ассоциированные с деформационными колебаниями –C=N и внеплоскостными колебаниями C–H пиридина в диапазонах 1580–1597 см⁻¹ и 768–777 см⁻¹, соответственно. Это указывает на образование комплексов палладия, которые соответствуют аналогичным комплексам палладия, описанным в литературе; в частности полосы поглощения в диапазоне 646–765 см⁻¹ ассоциированы с образованием Pd–N связей [58]. В ¹H ЯМР-спектрах комплексов **1–11**, **13–15** выявлены типичные резонансы, которые соответствуют ожидаемым структурам. В ¹H ЯМР-спектрах хлоридных комплексов синглеты иминовых протонов в диапазоне δ 8.62–8.68 м.д. и сигналы в ароматической зоне, соответствующие протонам пиридинового кольца, свидетельствуют об образовании комплексов палладия **1–11**, **13**. Сигналы соответствующих протонов пиридиновых фрагментов комплек-

сов **1–11**, **13** наблюдались в диапазонах: δ_H 9.10–9.14 (H_{6'}), 8.38–8.46 (H_{4'}), 8.18–8.29 (H_{3'}) и 7.94–8.03 (H_{5'}) м.д. Кроме того, замена галоген-иона приводит к сдвигу в слабое поле: иминный протон смещается к δ_H 9.01 м.д. и H_{6'} к δ_H 9.66 м.д. в случае иодного комплекса **14** и H_{6'} к δ_H 9.37 м.д. в случае бромидного комплекса **15**. В ¹³C ЯМР-спектрах иминовые углероды прописываются в диапазоне δ_C 171.2–173.9 м.д. Химические сдвиги ЯМР ¹H соответствуют плоскоквадратным *цис*-галоген-ионным приридин-иминовым комплексам, описанным в литературе [34, 61–66]. Не наблюдалось химических сдвигов ¹³C, которые характерны для ДМСО, включенного в координационную сферу палладия, в отличие от комплексов из нашей предыдущей работы [30]. Элементный анализ впервые синтезированных комплексов соответствует предлагаемым структурам и подтверждает их чистоту.

Смешанный комплекс **17** получают при реакции комплекса **6** с избытком KBr, что подтверждено РСА и элементарным анализом (схема 5). Методом ЯМР ¹H установлены молярные соотношения четырех комплексов, входящих в смесь. Комплексы отличаются δ_H (H_{6'}) и иминного протона (табл.1), что позволило установить их соотношение по интегралам сигналов.

Схема 5



i. 5 эквивалентов KBr, CH₃CN, бч, кипячение.

Таблица 1

Мольные доли и характеристические сигналы ЯМР-комплексов, входящих в состав смешанного комплекса 17

X:=	Y:=	мольная доля, %	$\delta_{\text{H}} (\text{H}_6')$, м.д.	δ_{H} иминногопротона, м.д.
Br	Br	39	9.31–9.33 (м)	8.85 (с)
Br	Cl	14	9.31–9.33 (м)	8.83 (с)
Cl	Br	23	9.08 (д, $J = 3.6$)	8.87 (с)
Cl	Cl	24	9.05 (д, $J = 4.8$)	8.90 (с)

Соединения **16** (рис. 1) и **17** (рис. 2) кристаллизуются в centrosymmetric пространственной группе $P2_1/c$ моноклинной сингонии. Оба комплекса в качестве лигандов содержат как хлорид, так и бромид анионы в разных пропорциях. Соотношение атомов галогенов для соединения **16** – Br_{0.58}Cl_{1.42}, для соединения **17** – Br_{1.15}Cl_{0.85}. Оба кристалла являются изоморфными по отношению к кристаллу аналогичного комплекса, содержащего только атомы хлора [38]. Параметры элементарных ячеек для всех трех изоморфов весьма близки, при этом их объемы закономерно возрастают по мере увеличения количества брома в ряду: кристалл из [38] 1860.3(7) Å³, **16** 1892.4(5) Å³, **17** 1915.2(6) Å³. Геометрия комплексов для изоморфов также практически одинакова. Во всех комплексах атом палладия имеет плоскоквадратное окружение, длины связей Pd–N лежат в очень узком интервале 2.020–2.032 Å. Длины связей Pd–Hal сравнить не совсем корректно вследствие большой погрешности определения координат разупорядоченных

атомов хлора и брома. Диэдральные углы между плоскостями арильного цикла заместителя и пятичленного палладацикла одинаковы в пределах погрешностей и равны 89°. Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 2045987 (**16**), 2045986 (**17**) и может быть запрошен по адресу www.ccdc.cam.ac.uk. Оценка стабильности соединений в растворе является одним из важных факторов при биологических исследованиях, проводимых под воздействием определенных физиологических условий. Известно, что при использовании *phosphate-buffered saline* pH 7.4 (PBS), который часто применяется в качестве буфера в биологических исследованиях [67], возможно образование плохо растворимого фосфата палладия [68]. Тем не менее, существует ряд работ [30, 69–77], в которых продемонстрирована возможность использование PBS с палладиевыми соединениями. Эксперимент, направленный на определение стабильности синтезированных соеди-

нений в условиях исследования [30] не выявил деградации комплекса: отсутствие палладиевой черни и $\text{Pd}_3(\text{PO}_4)_2$. Идентичность комплекса **6** оценена ^1H ЯМР-спектром после повторного выделения. Также необходимо дополнительно изучить устойчивость вещества к

ДМСО [78]. Устойчивость была доказана на примере комплекса **15**. ЯМР-спектр раствора вещества **15** в ДМСО- d_6 не изменился после трехсуточного выдерживания в термостате при 37°C .

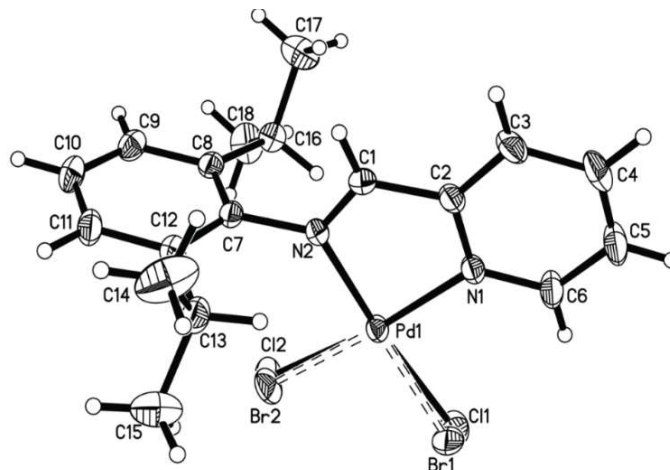


Рис. 1. Структура соединения **16** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30%-ной вероятностью

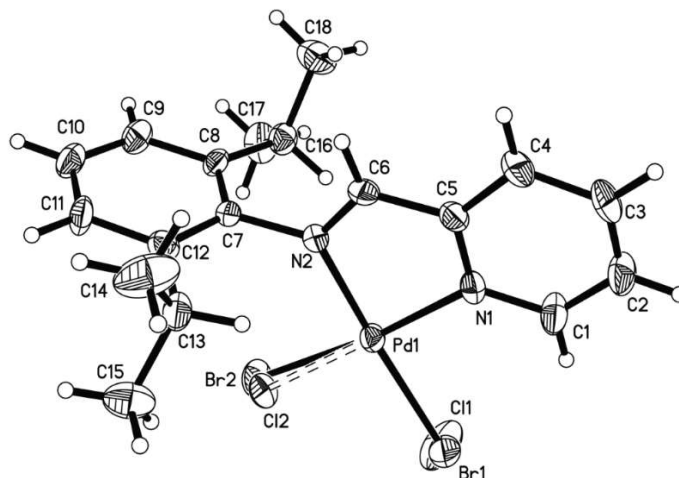


Рис. 2. Структура соединения **17** по данным РСА в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 30%-ной вероятностью

Далее исследована цитотоксическая активность комплексов **1–11**, **13–15** на клеточной линии НЕК-293 (эмбриональные клетки почки человека). В результате расчета значения 50% ингибирующей концентрации (IC_{50}) для полученных соединений в отношении клеток линии НЕК-293 все комплексы показали отсутствие цитотоксической активности (концентрация IC_{50} более 100 мкМ).

Дополнительно на примере комплекса **15** проведено исследование на острую токсичность на 20 мышах-самцах. В процессе наблюдения за экспериментальными группами у большинства особей наблюдались следующие кратковременные токсические проявления в первые 3–4 часа после внутрибрюшинного введения исследуемого вещества: затрудненное дыхание, ограничение подвижности, птоз

(закрытые/зажмуренные) глаза, временный отказ от «поведения патрулирования». По ис-

течении указанного выше времени выраженность токсических признаков снижалась.

Таблица 2

Смертность мышей в зависимости от дозировки вещества 15

Доза, мг/кг	Количество животных	Выжило	Умерло	Смертность, %
316	4	4	0	0
631	4	4	0	0
1260	4	4	0	0
2500	4	4	0	0
5000	4	4	0	0

На основе полученных данных вещество обладает низкой токсичностью при внутрибрюшинном введении ($LD_{50} > 5000$ мг/кг), что позволяет отнести его к классу 4 – «малотоксичные», согласно ГОСТу 12.01.007.76, к классу 6 – «относительно безвредно» согласно модифицированной классификацией организации экономического содействия и развития (OECD) [79].

Для исследования MAO ингибирующей активности корректнее использовать выделенные ферменты MAO-A и MAO-B [24,26]. Для изучения антипаркинсонового действия корректнее использовать модельных животных [80]. Не имея возможности сделать ни первого, ни второго, мы выбрали промежуточный вариант. При изучении MAO ингибирования в качестве модельного объекта был использован головной мозг мышей [81]. Так как концентрация MAO-B в головном мозге примерно в четыре раза превосходит концентрацию MAO-A [1], в качестве положительного контроля были использованы преимущественно MAO-B ингибиторы (разагелин и селегелин) [82]. K_2PdCl_4 не может быть использован в качестве препарата сравнения, так как методика предполагает экспозицию комплексов с ДМСО и PBS. Результаты по исследованию MAO ингибирования приведены в табл. 3. Исследуемые соеди-

нения в концентрации 100 мкМ характеризовались меньшей активностью по отношению к контрольным, MAO-ингибирующая активность соответствовала 61–31% .

При сравнении показателей IC_{50} **6**, **14**, **15** было установлено, что замещение хлора бромом в комплексе палладия **14** увеличивает MAO ингибирующую активность, в то время как замещение хлора иодом в комплексе палладия **15** приводит к потере активности. Присутствие сильных электронодонорных групп, таких как метокси **11**, умеренно повышает активность по отношению к MAO, но сильная электроакцепторная группа, такая как нитро **13**, усиливает ингибирование MAO в большей степени. Можно предположить, что нитро- и метокси-группы повышают растворимость комплексов в воде. Однако растворимость всех комплексов в вводе незначительна (<5мг/л). Отмечено, что *орто*-замещение в комплексах **5** и **6** также увеличивает MAO ингибирующую активность. Сравнение MAO ингибирующей активности комплексов палладия с их лигандами осуществлялось в нашей предыдущей работе [30]. Тогда было показано отсутствие MAO ингибирующей активности лигандов. В настоящей работе аналогичное сравнение невозможно, так как пиридиниминовые лиганды, но не их комплексы, являются гидролити-

чески неустойчивыми. Избранный метод исследования не позволяет установить механизм ингибирования: конкурентный или неконкурентный.

Как говорилось ранее, ферменты MAO локализованы во внешней мембране митохондрий, поэтому синтезированному веществу

необходимо проникать через ГЭБ (гематоэнцефалический барьер). С этой целью была измерена лиофильность комплекса **15**: $\log P=2.15\pm 0.04$. Значение близко к лиофильности разагелина $\log P=2.10$ [83], что подтверждает способность комплекса **15** проникать в мозг.

Таблица 3

MAO ингибирующая активность различных комплексов 1–11, 13–15 и препаратов сравнения, испытанных на головном мозге мыши

Соединение	Активность фермента*, %	Концентрация IC ₅₀ (мкМ)
1	61.34±4.99	>100
2	60.31±4.67	>100
3	38.20±1.53	42.74±6.17
4	47.18±3.36	33.47±3.91
5	39.20±1.88	17.66±1.51
6	30.88±0.68	26.01±3.16
7	62.57±4.39	>100
8	69.48±2.17	>100
9	55.78±5.87	>100
10	57.85±5.18	>100
11	30.93±2.27	32.73±3.01
13	34.14±4.48	15.31±1.96
14	78.83±0.47	>100
15	37.89±1.76	13.09±2.04
разагелин	18.71±1.62	3.53±0.08
селегелин	23.49±2.10	1.87±0.22

* MAO при концентрации вещества 100 мкМ

Заключение

Нами использована новая *one-pot* реакция анилинов в качестве метода эффективного синтеза ряда пиридиниминовых комплексов палладия (II). Часть полученных соединений: **5**, **13**, **15** ингибируют фермент MAO с умеренными значениями IC₅₀: 13.09–17.66 мкМ. Следует отметить, что замещение в положении 2,6 анилинового кольца приводит к образованию наиболее активных комплексов. Кроме того, присутствие нитрогруппы в анилиновом кольце, а также присутствие бромидов в координационном узле, увеличивают ингибирование MAO. Ни одно из соединений не проявило цитотоксичности при изученных концентрациях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-59003 и государственного задания АААА-А19-119031890083-9.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН. Авторы также выражают благодарность О. А. Майоровой за получение спектров ЯМР, И. А. Борисовой за регистрацию ИК-спектров, А. В. Харитоновой

за проведение элементного анализа (С, Н, N), М.В. Дмитриеву за РСА, В. Н. Баулиной за получение спектров УФ, А. И. Андрееву, Д. Ю. Апушкину и И. И. Коволенко за помощь в измерении отстрой токсичности, а Ю. А. Белоглазовой, А. О. Ворониной и Д. В. Ерошенко за помощь в MAO экспериментах.

Список литературы

1. Hong R., Li X. Discovery of monoamine oxidase inhibitors by medicinal chemistry approaches // *Med Chem Commun.* 2019. Vol. 10. P. 10–25.
2. Youdim M. B., Lavie L. Selective MAO-A and B inhibitors, radical scavengers and nitric oxide synthase inhibitors in Parkinson's disease // *Life Sciences.* 1994. Vol. 55. Iss. 25–26. P. 2077–2082.
3. Скайерс Р. Ф. Открытие форм моноаминоксидаз А и В // *Вопросы медицинской химии.* 1997. Т. 43, № 6. С. 433–439.
4. Kopin I. J. Features of the Dopaminergic Neurotoxin MPTP // *Annals of the New York Academy of Sciences.* 1992. Vol. 648. P. 96–104.
5. Chiba K., Trevor A., Castagnoli N. Metabolism of the neurotoxic tertiary amine, MPTP, by brain monoamine oxidase // *Biochemical and Biophysical Research Communications.* 1984. Vol. 120. Iss. 2. P. 574–578.
6. Garpenstrand H., Ekblom J., Forslund K. et al. Platelet monoamine oxidase activity is related to MAOB intron 13 genotype // *Journal of Neural Transmission.* 2000. Vol. 107. P. 523–530.
7. Nicotra A., Pierucci F., Parvez H., Senatori O. Monoamine Oxidase Expression During Development and Aging // *NeuroToxicology.* 2004. Vol. 25. Iss. 1–2. P. 155–165.
8. Chiuccariello L., Houle S., Miller L. et al. Elevated Monoamine Oxidase A Binding During Major Depressive Episodes Is Associated with Greater Severity and Reversed Neurovegetative Symptoms // *Neuropsychopharmacol.* 2014. Vol. 39. P. 973–980.
9. Baldinger-Melich P., Gryglewski G., Philippe C. et al. The effect of electroconvulsive therapy on cerebral monoamine oxidase A expression in treatment-resistant depression investigated using positron emission tomography // *Brain Stimulation.* 2009. Vol. 12. Iss. 1. P. 714–723.
10. Лазарева Н. Ф., Лазарев И. М. Дегидрохлорирование хлороформа N-[метил-N,N-]бис(силатранилметил)амином // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2011. № 3. С. 585–588.
11. Chirkova Z. V., Tukhvatshin R. S., Filimonov S. I. et al. Synthesis of 7,8-dicyанопyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazoles // *Mendeleev Communications.* 2013. Vol. 23. Iss. 4. P. 215–216.
12. Смолина А. В., Котельникова Р. А., Полетаева Д. А. и др. Влияние водорастворимых производных фуллерена C60 на каталитическую активность моноаминоксидазы В и их мембранотропные свойства // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2016. № 3. С. 784–789.
13. Николаева Н. С., Солдатов Ю. В., Смолина А. В. и др. Влияние фторсодержащих производных тетрагидрокарбазолов на ферменты окислительного дезаминирования биогенных аминов и на процесс перекисного окисления липидов // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2017. № 5. С. 870–874.

14. Chirkova Z. V., Kabanova M. V., Filimonov S. I. et al. An investigation of the monoamine oxidase inhibition properties of pyrrolo[3,4-f]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives // *Drug Development Research*. 2018. Vol. 79. Iss. 2 P. 81–93.
15. Altintop M. D., Sever B., Osmaniye D. et al. Design, synthesis, *in vitro* and *in silico* evaluation of new pyrrole derivatives as monoamine oxidase inhibitors // *Archiv der Pharmazie*. 2018. Vol. 35. Iss. 7. P. 1800082.
16. Shetnev A., Osipyanyan A., Baykov S. et al. Novel monoamine oxidase inhibitors based on the privileged 2-imidazoline molecular framework // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2019. Vol. 29. Iss. P. 40–46.
17. Shetnev A., Shlenez R., Efimova J. et al. 1,3,4-Oxadiazol-2-ylbenzenesulfonamides as privileged structures for the inhibition of monoamine oxidase B // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2019. Vol. 29. Iss. 21. P. 126677–126678.
18. Chirkova Z. V., Kabanova M. V., Filimonov S. I. et al. Optimization of pyrrolo[3,4-f]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives as inhibitors of monoamine oxidase // *Drug Development Research*. 2019. Vol. 80. Iss. 7. P. 970–980.
19. Shetnev A., Baykov S., Kalinin S. et al. 1,2,4-Oxadiazole/2-Imidazoline Hybrids: Multi-target-directed Compounds for the Treatment of Infectious Diseases and Cancer // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. Vol. 20. Iss. 7. P. 1699–1699.
20. Gama N. H., Elkhadir A. Y. F., Gordhan B. G. et al. Activity of phosphino palladium(II) and platinum(II) complexes against HIV-1 and *Mycobacterium tuberculosis* // *BioMetals*. 2016. Vol. 29. P. 637–650.
21. Liu W., Gust R. Update on metal N-heterocyclic carbene complexes as potential anti-tumor metallodrugs // *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. Vol. 329. Iss. 15. P. 191–213.
22. Soman S., Keatinge M., Moein M. et al. Inhibition of the mitochondrial calcium uniporter rescues dopaminergic neurons in pink1^{-/-} zebrafish // *European Journal of Neuroscience*. 2017. Vol. 45. Iss. 4. P. 528–535.
23. Родионов А. Н., Снегур Л. В., Сименел А. А. и др. Ферроцен-модификация аминокислот: синтез и биологическое действие на гиппокамп головного мозга // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2017. № 1. С. 136–142.
24. Файнгольд И. И., Котельникова Р. А., Смолина А. В. и др. Антиоксидантная активность тетранитрозильного комплекса железа с тиосульфатными лигандами и его влияние на каталитическую активность митохондриальных ферментов в опытах *in vitro* // *Доклады Академии наук*. 2019. Т. 488, № 5. С. 571–575.
25. Yang D.-d., Wang R., Zhu J.-l. et al. Synthesis, crystal structures, molecular docking, *in vitro* monoamine oxidase-B inhibitory activity of transition metal complexes with 2-{4-[bis (4-fluorophenyl)methyl]piperazin-1-yl} acetic acid // *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1128. Iss. 15. P. 493–498.
26. Татьянаенко Л. В., Соколова Н. В., Мошковский Ю. Ш. Сравнительное исследование механизма действия биологически активных соединений на мембраносвязанную митохондриальную моноаминоксидазу и

- Ca²⁺, Mg²⁺ -зависимую АТФ-азу сакроплазматического ретикулума // Вопросы медицинской химии. 1982. Т. 28. С. 126–130.
27. Orestano G. The pharmacologic action of palladium chloride // *Bollettino – Societa Italiana bi Biologia Sperimentale*. 1933. Vol. 8. P. 1154–1156.
28. Martínez-Calvo M., Couceiro J. R., Destito P. et al. Intracellular Deprotection Reactions Mediated by Palladium Complexes Equipped with Designed Phosphine Ligands // *ACS Catalysis*. 2018. Vol. 8. P. 6055–6061.
29. Albert J., Cadena J. M., González A. et al. The first NH aldimineorganometallic compound. Isolation and crystal structure // *ChemComm*. 2003. Vol. 41. Iss. 4. P. 528–529.
30. Денисов М. С., Дмитриев М. В., Ерошенко Д. В. и др. Катионно-анионные комплексы PdII с катионом адамантилимидазолия: синтез, структурные исследования и маонгибирующая активность // *Журнал неорганической химии*. 2019. Т. 64, № 1. С. 38–50.
31. Rhee E. S., Shine H. J. Heavy-atom kinetic isotope effects and mechanism of the acid-catalyzed o-semidine and p-semidine rearrangements and disproportionation of 4,4'-dichlorohydrazobenzene // *Journal of the American Chemical Society*. 1986. Vol. 108. Iss. 5. P. 1000–1006.
32. Mathews C. J., Smith P. J., Welton T. Novel palladium imidazole catalysts for Suzuki cross-coupling reactions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2003. Vol. 206. Iss. 1–2. P. 77–82.
33. Cloete J., Mapolie S. F. Functionalized pyridinyl-imine complexes of palladium as catalyst precursors for ethylene polymerization // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. Vol. 243. Iss. 2. P. 221–225.
34. Park S., Lee J., Jeong J. H. et al. Palladium(II) complexes containing N,N'-bidentate imine ligands derived from picolinaldehyde and substituted anilines: Synthesis, structure and polymerisation of methyl methacrylate // *Polyhedron*. 2018. Vol. 151. Iss. 1. P. 82–89.
35. García-Friaza G., Fernández-Botello A., Pérez J. M. Synthesis and characterization of palladium(II) and platinum(II) complexes with Schiff bases derivatives of 2-pyridincarboxyaldehyde. Study of their interaction with DNA // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2006. Vol. 100. Iss. 8. P. 1368–1377.
36. Cuevas J. V., García-Herbosa G. Base-catalyzed dehydrogenation of palladium(II) amino to imino complexes // *Inorganic Chemistry Communications*. 1998. Vol. 1. Iss. 10. P. 372–374.
37. Laine T. V., Piironen U., Lappalainen K. et al. Pyridinylimine-based nickel(II) and palladium(II) complexes: preparation, structural characterization and use as alkene polymerization catalysts // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2000. Vol. 606. Iss. 2. P. 112–124.
38. Laine T. V., Klinga M., Leskelä M. Synthesis and X-ray Structures of New Mononuclear and Dinuclear Diimine Complexes of Late Transition Metals // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 1999. Vol. 1999. Iss. 6. P. 959–964.
39. Dong Y.-W., Fan R.-Q., Chen W. et al. Different conjugated system Zn(II) Schiff base complexes: supramolecular structure, luminescent properties, and applications in the PMMA-doped hybrid materials // *Dalton Transactions*. 2017. Vol. 46. P. 1266–1276.

40. Anglemyer A., Horvath H. T., Bero L. Healthcare outcomes assessed with observational study designs compared with those assessed in randomized trials // *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2014. Vol. 29. P. 1–40.
41. Миронов А. Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Часть первая. М.: Гриф и К, 2012. 944 с.
42. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / под ред. Хабриева Р. У. М.: ОАО «Издательство Медицина», 2005. 832 с.
43. Прозоровский В. Б. Психофармакология и биологическая наркология. 2007. Т. 7, № 3. С. 2090–2120.
44. Thull U., Testa B. Screening of unsubstituted cyclic compounds as inhibitors of monoamine oxidases // *Biochemical Pharmacology*. 1994. Vol. 47. Iss. 22 P. 2307–2310.
45. Andrade J. M., Passos C. S., Dresch R. R. et al. Chemical analysis, antioxidant, antichemotactic and monoamine oxidase inhibition effects of some pteridophytes from Brazil // *Pharmacognosy Magazine*. 2014. Vol. 10. Iss. 37. P. 100–109.
46. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall, R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // *The Journal of Biological Chemistry*. 1951. Vol. 193. Iss. 1. P. 265–275.
47. Gonçalves B. M. F., Salvador J. A. R., Marín S., Cas-cante M. Synthesis and anticancer activity of novel fluorinated asiatic acid derivatives // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2016. Vol. 114. P. 101–117.
48. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33.
49. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A* 2008. Vol. A64. P. 112–122.
50. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica Section C*. 2015. Vol. C71. 3–8.
51. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 339–341.
52. Zhang W., Wu B., Sun W.-H. 21 - Synthesis, Characterization and Ethylene Reactivity of 2-Ester-6-iminopyridyl Metal Complexes // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2006. Vol. 161. P. 141–146.
53. Roy A. S., Saha P., Mitra P. et al. Unsymmetrical diimine chelation to M(II) (M = Zn, Cd, Pd): atropisomerism, pi–pi stacking and photoluminescence // *Dalton Transactions*. 2011. Vol. 40. P. 7375–7384.
54. Motswainyana W. M., Onani M. O., Jacobs J., Meervelt L. V. Dichlorido{2-[(2,6-diethyl-phenyl)imino-methyl]quinoline-κ²N,N'}palladium(II) acetonitrile monosolvate // *Acta Crystallographica Section C*. 2012. Vol. 68. P. m356–m358.
55. Tanaka M., Kataoka H., Yano S. et al. Anticancer effects of newly developed chemotherapeutic agent, glycoconjugated palladium (II) complex, against cisplatin-resistant gastric cancer cells // *BMC Cancer*. 2013. Vol. 13. P. 237–346.
56. Tang Y., Zeng Y., Hu Q. et al. Efficient Catalyst for Both Suzuki and Heck Cross-Coupling Reactions: Synthesis and Catalytic Behaviour

- of Geometry- Constrained Iminopyridylpalladium Chlorides // *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2016. Vol. 358. Iss. 16. P. 2642–2651.
57. Lai Y., Zong Z., Tang Y. et al. Highly bulky and stable geometry-constrained iminopyridines: Synthesis, structure and application in Pd-catalyzed Suzuki coupling of aryl chlorides // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 13. P. 213–221.
58. Денисов М.С., Глушков В.А. Пиридиниминовый комплекс палладия(II) на основе олеанана // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. №. 10. С. 2013–2016.
59. Glushkov V. A., Denisov M. S., Gorbunov A. A. et al. Adamantanyl-substituted PEPPSI-type palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis and catalytic application for C–H activation of substituted thiophenes // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2019. Vol. 55. P. 217–228.
60. Zhang W., Tang X., Ma H. et al. {2-[1-(2,6-Diisopropylphenylimino)ethyl]pyridyl}-palladium Dibromide Polymorphs Originating from Different Br $\cdots\pi$ and C–H \cdots Br Contacts // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2008. Vol. 2008. Iss. 18. P. 2830–2836.
61. Pratihari P., Jha S., Mondal T. K. et al. Palladium(II) complexes of N-[(2-pyridyl)methylidene]- α (or β)-aminonaphthalene: Single crystal X-ray structure of di-chloro-N-[(2-pyridyl)methylidene]- β -aminonaphthalene]-palladium(II), Pd(β -NaiPy)Cl₂, spectra and DFT, TD-DFT study // *Polyhedron*. 2007. Vol. 26. Iss. 20. P. 4328–4344.
62. Reddy E. R., Trivedi R., Sarma A. V. S. et al. Sugar-boronate ester scaffold tethered pyridyl-imine palladium(II) complexes: synthesis and their in vitro anticancer evaluation // *Dalton Transactions*. 2015. Vol. 44. P. 17600–17616.
63. Song Y., Xu Z., Sun Q., et al. Chloro-bridged complexes of copper(II) and manganese(II) derived from unsymmetric bidentate ligands: synthesis, crystal structure and characterization // *Journal of Coordination Chemistry*. 2007. Vol. 60. Iss. 21. P. 2351–2359.
64. Ronson T. K., Zarra S., Black S. P., Nitschke J. R. Metal–organic container molecules through subcomponent self-assembly // *ChemComm*. 2013. Vol. 49. P. 2476–2490.
65. Cloete J., Mapolie S. F. Functionalized pyridyl-imine complexes of palladium as catalyst precursors for ethylene polymerization // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. Vol. 243. Iss. 2. P. 221–225.
66. Zhang W., Sun W.-H., Wu B. et al. Synthesis of palladium complexes containing 2-methoxycarbonyl-6-iminopyridine ligand and their catalytic behaviors in reaction of ethylene and norbornene // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2006. Vol. 691. P. 4759–4767
67. Таблетки фосфатно-солевого буфера pH 7.4 <https://paneco.ru/products/tabletki-fosfatno-solevogo-bufer-a-ph-7-4-2> (дата обращения: 01.03.2021).
68. Ефименко И. А., Чураков А. В., Иванова Н. А. Катионно-анионные комплексы палладия: влияние характера водородных связей на их стабильность и биологическую активность // *Журнал неорганической химии*. 2017. Т. 62, № 11. С. 1476–1485.
69. Zamora F., González V. M., Pérez J. M. et al. Palladium(II) 4,5-Diphenylimidazole Cyclometalated Complexes: DNA Interaction // *Applied Organometallic Chemistry*. 1997. Vol. 11. Iss. 6. P. 491–497.

70. Casas J. S., Castiñeiras A., García-Martínez E. et al. Synthesis and Cytotoxicity of 2-(2'-Pyridyl)benzimidazole Complexes of Palladium(II) and Platinum(II) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2005. Vol. 631. P. 2258–2264.
71. Navarro M., Peña N. P., Colmenares I. et al. Synthesis and characterization of new palladium–clotrimazole and palladium–chloroquine complexes showing cytotoxicity for tumor cell lines in vitro // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2006. Vol. 100. Iss. 1. P. 152–157.
72. El-Sherif A. A. Synthesis and characterization of some potential antitumor palladium(II) complexes of 2-aminomethylbenzimidazole and amino acids // *Journal of Coordination Chemistry*. 2011. Vol. 64. Iss. 12. P. 2035–2055.
73. Lee J.-Y., Lee J.-Y., Chang Y.-Y. et al. Palladium Complexes with Tridentate N-Heterocyclic Carbene Ligands: Selective “Normal” and “Abnormal” Bindings and Their Anticancer Activities // *Organometallics*. 2015. Vol. 34. Iss. 17. P. 4359–4368.
74. Al-Khodir F. A. I., Refat M. S. Synthesis, spectroscopic, thermal analyses, and anticancer studies of metalloantibiotic complexes of Ca(II), Zn(II), Pt(II), Pd(II), and Au(III) with albendazole drug // *Russian Journal of General Chemistry*. 2015. Vol. 85. P. 1734–1744.
75. Adam A. M. A. Synthesis, characterization, and cytotoxic in vitro studies of the antibiotic drug metronidazole complexed with Au(III), Fe(III), Pd(III), and Zn(II): Toward potent gold-drug nanoparticles in cancer chemotherapy // *Russian Journal of General Chemistry*. 2016. Vol. 86. P. 1137–1143.
76. Serratrice M., Maiore L., Zucca A. et al. Cytotoxic properties of a new organometallic platinum(ii) complex and its gold(I) heterobimetallic derivatives // *Dalton Transactions*. 2016. Vol. 45. P. 579–590.
77. Ghdayeb M. Z., Haque R. A., Budagumpi S. et al. Mono- and bis-N-heterocyclic carbene silver(I) and palladium(II) complexes: Synthesis, characterization, crystal structure and in vitro anticancer studies // *Polyhedron*. 2017. Vol. 121. Iss. 10. P. 222–230.
78. Cassells I., Stringer T., Hutton A. T. et al. Impact of various lipophilic substituents on ruthenium(II), rhodium(III) and iridium(III) salicylaldimine-based complexes: synthesis, in vitro cytotoxicity studies and DNA interactions // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 2018. Vol. 23. P. 763–774.
79. Oecd guideline for testing of chemicals, U.S. National Institute of Environmental Health Sciences
80. Григорьян Г.А., Базян А.С. Экспериментальные модели болезни паркинсона на животных // *Успехи физиологических наук*. 2007. Т. 38, № 4. С. 80–88.
81. Lee S.-J., Chung H.-Y., Lee I.-K. et al. Phenolics with Inhibitory Activity on Mouse Brain Monoamine Oxidase (MAO) from Whole Parts of *Artemisia vulgaris* L (Mugwort) // *Food Science and Biotechnology*. 2000. Vol. 9. P. 179–182.
82. Finberg J. P., Rabey J. M. Inhibitors of MAO-A and MAO-B in Psychiatry and Neurology // *Frontiers in Pharmacology*. 2016. Vol. 7. P. 340–342.
83. Delogu G. L., Pintus F., Mayán L. et al. MAO Inhibitory Activity of Bromo-2-phenylbenzofurans: Synthesis, in vitro Study

and Docking Calculations // *MedChemCommun.* 2017. Vol. 8. Iss. 9. P. 1788–1796.

References

1. Hong R., Li X. (2019), “Discovery of monoamine oxidase inhibitors by medicinal chemistry approaches” *MedChemCommun.* Vol. 10. P. 10–25.
2. Youdim M. B., Lavie L. (1994), “Selective MAO-A and B inhibitors, radical scavengers and nitric oxide synthase inhibitors in Parkinson's disease” *Life Sciences.* Vol. 55. Iss. 25–26. P. 2077–2082.
3. Squires R. F. (1997), “The discovery of monoamine oxidases A and B” *Voprosy meditsinskoi khimii.* Vol. 43. Iss. 6. P. 433.
4. Kopin I. J. (1992), “Features of the Dopaminergic Neurotoxin MPTP” *Annals of the New York Academy of Sciences.* Vol. 648. P. 96–104.
5. Chiba K., Trevor A., Castagnoli N. (1984) “Metabolism of the neurotoxic tertiary amine, MPTP, by brain monoamine oxidase” *Biochemical and Biophysical Research Communications.* Vol. 120. Iss. 2. P. 574–578.
6. Garpenstrand H., Ekblom J., Forslund K. et al. (2000) “Platelet monoamine oxidase activity is related to MAOB intron 13 genotype” *Journal of Neural Transmission.* Vol. 107. P. 523–530.
7. Nicotra A., Pierucci F., Parvez H., Senatori O. (2004) “Monoamine Oxidase Expression During Development and Aging” *NeuroToxicology.* Vol. 25. Iss. 1–2. P. 155–165.
8. Chiucciariello L., Houle S., Miller L. et al. (2014) “Elevated Monoamine Oxidase A Binding During Major Depressive Episodes Is Associated with Greater Severity and Reversed Neurovegetative Symptoms” *Neuropsychopharmacol.* 2014. Vol. 39. P. 973–980.
9. Baldinger-Melich P., Gryglewski G., Philippe C. et al. (2009) “The effect of electroconvulsive therapy on cerebral monoamine oxidase A expression in treatment-resistant depression investigated using positron emission tomography” *Brain Stimulation.* Vol. 12. Iss. 1. P. 714–723.
10. Lazareva N. F. (2011) “N-(silylmethyl)amines, -amides, and -amino acids: biological activity and prospects in drug synthesis” *Russian Chemical Bulletin.* Vol. 60. P. 615–632.
11. Chirkova Z. V., Tukhvatshin R. S., Filimonov S. I. et al. (2013) “Synthesis of 7,8-dicyanopyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazoles” *Mendeleev Communications.* Vol. 23. Iss. 4. P. 215–216.
12. Smolina A. V., Kotelnikova R. A., Poletaeva D. A. et al. (2016) “Influence of water-soluble derivatives of [60]fullerene on catalytic activity of monoamine oxidase B and their membrane-tropic properties” *Russian Chemical Bulletin.* Vol. 65. P. 784–789.
13. Nikolaeva N. S., Soldatova Y. V., Smolina A. V. et al. (2017) “Effect of fluorinated tetrahydrocarbazole derivatives on the enzymes of oxidative deamination of biogenic amines and on the process of lipid peroxidation” *Russian Chemical Bulletin.* Vol. 66. Iss. 5. P. 870–874.
14. Chirkova Z. V., Kabanova M. V., Filimonov S. I. et al. (2018) “An investigation of the monoamine oxidase inhibition properties of pyrrolo[3,4-f]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives” *Drug Development Research.* Vol. 79. Iss. 2. P. 81–93.
15. Altintop M. D., Sever B., Osmaniye D. et al. (2018) “Design, synthesis, in vitro and in silico evaluation of new pyrrole derivatives as mono-

- amine oxidase inhibitors” *Archiv der Pharmazie*. Vol. 35. Iss. 7. P. 1800082.
16. Shetnev A., Osipyan A., Baykov S. et al. (2019) “Novel monoamine oxidase inhibitors based on the privileged 2-imidazoline molecular framework” *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. Vol. 29. Iss. P. 40–46.
17. Shetnev A., Shlencev R., Efimova J. et al. (2019) “1,3,4-Oxadiazol-2-ylbenzenesulfonamides as privileged structures for the inhibition of monoamine oxidase B” *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. Vol. 29. Iss. 21. P. 126677–126678.
18. Chirkova Z. V., Kabanova M. V., Filimonov S. I. et al. (2019) “Optimization of pyrrolo[3,4-f]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives as inhibitors of monoamine oxidase” *Drug Development Research*. Vol. 80. Iss. 7. P. 970–980.
19. Shetnev A., Baykov S., Kalinin S. et al. (2019) “1,2,4-Oxadiazole/2-Imidazoline Hybrids: Multi-target-directed Compounds for the Treatment of Infectious Diseases and Cancer” *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. Vol. 20. Iss. 7. P. 1699–1699.
20. Gama N. H., Elkhadir A. Y. F., Gordhan B. G. et al. (2016) “Activity of phosphino palladium(II) and platinum(II) complexes against HIV-1 and *Mycobacterium tuberculosis*” *Bio-Metals*. 2016. Vol. 29. P. 637–650.
21. Liu W., Gust R. (2016) “Update on metal N-heterocyclic carbene complexes as potential anti-tumor metallodrugs” *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. Vol. 329. Iss. 15. P. 191–213.
22. Soman S., Keatinge M., Moein M. et al. (2017) “Inhibition of the mitochondrial calcium uniporter rescues dopaminergic neurons in pink1^{-/-} zebrafish” *European Journal of Neuroscience*. Vol. 45. Iss. 4. P. 528–535.
23. Rodionov A. N., Snegur L. V., Simenel A. A. et al. (2017) “Ferrocene-modified amino acids: synthesis and in vivo bioeffects on hippocampus” *Russian Chemical Bulletin*. Vol. 66. P. 136.
24. Faingold I. I., Kotelnikova R. A., Smolina A. V. et al. (2019) “antioxidant activity of tetranitrosyl iron complex with thiosulfate ligands and its effect on catalytic activity of mitochondrial enzymes in vitro” *Doklady Akademii Nauk*. Vol. 488. Iss. 1. P. 342–345.
25. Yang D.-d., Wang R., Zhu J.-l. et al. (2017) “Synthesis, crystal structures, molecular docking, in vitro monoamine oxidase-B inhibitory activity of transition metal complexes with 2-{4-[bis (4-fluorophenyl)methyl]piperazin-1-yl} acetic acid” *Journal of Molecular Structure*. 1128. Iss. 15. P. 493–498.
26. Tat’yanenko L.V., Sokolova N.V., Moshkovsky Y.S. (1982), “Mechanism of effect of biologically active substances on the membrane-bound mitochondrial monoamine oxidase and Ca²⁺, Mg²⁺ - dependent ATPase in sarcoplasmic reticulum” *Voprosy meditsinskoi khimii*. Vol. 28. P. 126–131.
27. Orestano G. (1933) “The pharmacologic action of palladium chloride” *Bollettino – Societa Italiana di Biologia Sperimentale* Vol. 8. P. 1154–1156.
28. Martínez-Calvo M., Couceiro J. R., Destito P. et al. (2018) “Intracellular Deprotection Reactions Mediated by Palladium Complexes Equipped with Designed Phosphine Ligands” *ACS Catalysis*. 2018. Vol. 8. P. 6055–6061.
29. Albert J., Cadena J. M., González A. et al. (2003) “The first NH aldimineorganometallic

- compound. Isolation and crystal structure” *ChemComm*. Vol. 41. Iss. 4. P. 528–529.
30. Denisov M. S., Dmitriev M. V., Eroshenko D. V. et al. (2019) “Cationic—Anionic Pd(II) Complexes with Adamantylimidazolium Cation: Synthesis, Structural Study, and MAO-Inhibiting Activity” *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 64. Iss. 1. P. 56–67.
31. Rhee E. S., Shine H. J. (1986) “Heavy-atom kinetic isotope effects and mechanism of the acid-catalyzed o-semidine and p-semidine rearrangements and disproportionation of 4,4'-dichlorohydrazobenzene” *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 108. Iss. 5. P. 1000–1006.
32. Mathews C. J., Smith P. J., Welton T. (2003) “Novel palladium imidazole catalysts for Suzuki cross-coupling reactions” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 206. Iss. 1–2. P. 77–82.
33. Cloete J., Mapolie S. F. (2006) “Functionalized pyridinyl-imine complexes of palladium as catalyst precursors for ethylene polymerization” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 243. Iss. 2. P. 221–225.
34. Park S., Lee J., Jeong J. H. et al. (2018) “Palladium(II) complexes containing N,N'-bidentate imine ligands derived from picolinaldehyde and substituted anilines: Synthesis, structure and polymerisation of methyl methacrylate” *Polyhedron*. Vol. 151. Iss. 1. P. 82–89.
35. García-Friaza G., Fernández-Botello A., Pérez J. M. (2006) “Synthesis and characterization of palladium(II) and platinum(II) complexes with Schiff bases derivatives of 2-pyridincarboxyaldehyde. Study of their interaction with DNA” *Journal of Inorganic Biochemistry*. Vol. 100. Iss. 8. P. 1368–1377.
36. Cuevas J. V., García-Herbosa G. (1998) “Base-catalyzed dehydrogenation of palladium(II) amino to imino complexes” *Inorganic Chemistry Communications*. Vol. 1. Iss. 10. P. 372–374.
37. Laine T. V., Piironen U., Lappalainen K. et al. (2000) “Pyridinylimine-based nickel(II) and palladium(II) complexes: preparation, structural characterization and use as alkene polymerization catalysts” *Journal of Organometallic Chemistry*. Vol. 606. Iss. 2. P. 112–124.
38. Laine T. V., Klinga M., Leskelä M. (1999) “Synthesis and X-ray Structures of New Mononuclear and Dinuclear Diimine Complexes of Late Transition Metals” *European Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 1999. Iss. 6. P. 959–964.
39. Dong Y.-W., Fan R.-Q., Chen W. et al. (2017) “Different conjugated system Zn(II) Schiff base complexes: supramolecular structure, luminescent properties, and applications in the PMMA-doped hybrid materials” *Dalton Transactions*. Vol. 46. P. 1266–1276.
40. Anglemeyer A., Horvath H. T., Bero L. (2014) “Healthcare outcomes assessed with observational study designs compared with those assessed in randomized trials” *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2014. Vol. 29. P. 1–40.
41. Mironov A. N. (2012), *Rukovodstvo po provedeniyu doklinicheskikh issledovaniy lekarstvennykh sredstv. Chast' pervaya* [Guidelines for conducting preclinical studies of medicines. Part one] / M.: Grif and C, 944 p. (In Russ)

42. *Rukovodstvo po experimental'nomu (doklinicheskomu) izucheniyu farmakologicheskikh veshchestv* [Guidelines for experimental (preclinical) study of pharmacological substances] (2005) Ed. Khavieva R. U. M.: OAO «Izdatelstvo Meditsina», 832 P. (In Russ)
43. Prozorovskii V.B. (2007) “Statistic processing of data of pharmacological investigations” *Psychopharmacology and Biological Narcology*. Vol. 7. Iss. 3. P. 2090–2120.
44. Thull U., Testa B. (1994) “Screening of unsubstituted cyclic compounds as inhibitors of monoamine oxidases” *Biochemical Pharmacology*. Vol. 47. Iss. 22 P. 2307–2310.
45. Andrade J. M., Passos C. S., Dresch R. R. et al. (2014) “Chemical analysis, antioxidant, antichemotactic and monoamine oxidase inhibition effects of some pteridophytes from Brazil” *Pharmacognosy Magazine*. Vol. 10. Iss. 37. P. 100–109.
46. Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., Randall, R. J. (1951) “Protein measurement with the Folin phenol reagent” *The Journal of Biological Chemistry*. Vol. 193. Iss. 1. P. 265–275.
47. Gonçalves B. M. F., Salvador J. A. R., Marín S., Cas-cante M. (2016) “Synthesis and anti-cancer activity of novel fluorinated asiatic acid derivatives” *European Journal of Medicinal Chemistry*. Vol. 114. P. 101–117.
48. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33.
49. Sheldrick G.M. (2008) “A short history of SHELX” *Acta Crystallographica Section A*. Vol. A64. P. 112–122.
50. Sheldrick G.M. (2015) “Crystal structure refinement with SHELXL” *Acta Crystallographica Section C*. Vol. C71. 3–8.
51. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J et al. (2009) “OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program” *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 339–341.
52. Zhang W., Wu B., Sun W.-H. (2006) “21 - Synthesis, Characterization and Ethylene Reactivity of 2-Ester-6-iminopyridyl Metal Complexes” *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 161. P. 141–146.
53. Roy A. S., Saha P., Mitra P. et al. (2011) “Unsymmetrical diimine chelation to M(II) (M = Zn, Cd, Pd): atropisomerism, pi–pi stacking and photoluminescence” *Dalton Transactions*. Vol. 40. P. 7375–7384.
54. Motswainyana W. M., Onani M. O., Jacobs J., Meervelt L. V. (2012) “Dichlorido{2-[(2,6-diethyl-phenyl)imino-meth-yl]quinoline-κ²N,N'}palladium(II) acetonitrile monosolvate” *Acta Crystallographica Section C*. Vol. 68. P. m356–m358.
55. Tanaka M., Kataoka H., Yano S. et al. (2013) “Anti-cancer effects of newly developed chemotherapeutic agent, glycoconjugated palladium (II) complex, against cisplatin-resistant gastric cancer cells” // *BMC Cancer*. Vol. 13. P. 237–346.
56. Tang Y., Zeng Y., Hu Q. et al. (2016) “Efficient Catalyst for Both Suzuki and Heck Cross-Coupling Reactions: Synthesis and Catalytic Behaviour of Geometry- Constrained Iminopyridylpalladium Chlorides” *Advanced Synthesis and Catalysis*. Vol. 358. Iss. 16. P. 2642–2651.

57. Lai Y., Zong Z., Tang Y. et al. (2017) "Highly bulky and stable geometry-constrained iminopyridines: Synthesis, structure and application in Pd-catalyzed Suzuki coupling of aryl chlorides" *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. Vol. 13. P. 213–221.
58. Denisov M.S., Glushkov V.A. (2020), "Pyridine imine palladium(II) complex based on oleanane" *Russian Chemical Bulletin*. Vol. 69. Iss. 10. P. 2013–2016.
59. Glushkov V. A., Denisov M. S., Gorbunov A. A. et al. (2019) "Adamantanyl-substituted PEPSI-type palladium(II) N-heterocyclic carbene complexes: synthesis and catalytic application for CH activation of substituted thiophenes" *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Vol. 55. P. 217–228.
60. Zhang W., Tang X., Ma H. et al. (2008) "{2-[1-(2,6-Diisopropylphenylimino)ethyl]pyridyl}palladium Dibromide Polymorphs Originating from Different Br... π and C-H...Br Contacts" *European Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 2008. Iss. 18. P. 2830–2836.
61. Pratihari P., Jha S., Mondal T. K. et al. (2007) "Palladium(II) complexes of N-[(2-pyridyl)methyliden]- α (or β)-aminonaphthalene: Single crystal X-ray structure of dichloro-N-[(2-pyridyl)methyliden]- β -aminonaphthalene]palladium(II), Pd(β -NaiPy)Cl₂, spectra and DFT, TD-DFT study" *Polyhedron*. Vol. 26. Iss. 20. P. 4328–4344.
62. Reddy E. R., Trivedi R., Sarma A. V. S. et al. (2015) "Sugar-boronate ester scaffold tethered pyridyl-imine palladium(II) complexes: synthesis and their in vitro anticancer evaluation" *Dalton Transactions*. 2015. Vol. 44. P. 17600–17616.
63. Song Y., Xu Z., Sun Q., et al. (2007) "Chloro-bridged complexes of copper(II) and manganese(II) derived from unsymmetric bidentate ligands: synthesis, crystal structure and characterization" *Journal of Coordination Chemistry*. Vol. 60. Iss. 21. P. 2351–2359.
64. Ronson T. K., Zarra S., Black S. P., Nitschke J. R. (2013) "Metal-organic container molecules through subcomponent self-assembly" *ChemComm*. Vol. 49. P. 2476–2490.
65. Cloete J., Mapolie S. F. (2006) "Functionalized pyridinyl-imine complexes of palladium as catalyst precursors for ethylene polymerization" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006. Vol. 243. Iss. 2. P. 221–225.
66. Zhang W., Sun W.-H., Wu B. et al. (2006) "Synthesis of palladium complexes containing 2-methoxycarbonyl-6-iminopyridine ligand and their catalytic behaviors in reaction of ethylene and norbornene" *Journal of Organometallic Chemistry*. 2006. Vol. 691. P. 4759–4767.
67. Phosphate-buffered saline pH 7.4 URL: <https://paneco.ru/products/tabletki-fosfatno-solevogo-buferaph-7-4-2>
68. Efimenko I. A., Churakov A. V., Ivanova N. A. et al. (2017) "Cationic-anionic palladium complexes: effect of hydrogen bond character on their stability and biological activity" *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. V. 62. P. 1469–1478.
69. Zamora F., González V. M., Pérez J. M. et al. (1997) "Palladium(II) 4,5-Diphenylimidazole Cyclometalated Complexes: DNA Interaction" *Applied Organometallic Chemistry*. Vol. 11. Iss. 6. P. 491–497.
70. Casas J. S., Castiñeiras A., García-Martínez E. et al. (2005) "Synthesis and Cytotoxicity of 2-

- (2'-Pyridyl)benzimidazole Complexes of Palladium(II) and Platinum(II)” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. Vol. 631. P. 2258–2264.
71. Navarro M., Peña N. P., Colmenares I. et al. (2006) “Synthesis and characterization of new palladium–clotrimazole and palladium–chloroquine complexes showing cytotoxicity for tumor cell lines in vitro” *Journal of Inorganic Biochemistry*. Vol. 100. Iss. 1. P. 152–157.
72. El-Sherif A. A. (2011) “Synthesis and characterization of some potential antitumor palladium(II) complexes of 2-aminomethylbenzimidazole and amino acids” *Journal of Coordination Chemistry*. 2011. Vol. 64. Iss. 12. P. 2035–2055.
73. Lee J.-Y., Lee J.-Y., Chang Y.-Y. et al. (2015) “Palladium Complexes with Tridentate N-Heterocyclic Carbene Ligands: Selective “Normal” and “Abnormal” Bindings and Their Anticancer Activities” *Organometallics*. 2015. Vol. 34. Iss. 17. P. 4359–4368.
74. Al-Khodir F. A. I., Refat M. S. (2015) “Synthesis, spectroscopic, thermal analyses, and anti-cancer studies of metalloantibiotic complexes of Ca(II), Zn(II), Pt(II), Pd(II), and Au(III) with albendazole drug” *Russian Journal of General Chemistry*. Vol. 85. P. 1734–1744.
75. Adam A. M. A. (2016) “Synthesis, characterization, and cytotoxic in vitro studies of the antibiotic drug metronidazole complexed with Au(III), Fe(III), Pd(III), and Zn(II): Toward potent gold-drug nanoparticles in cancer chemotherapy” *Russian Journal of General Chemistry*. Vol. 86. P. 1137–1143.
76. Serratrice M., Maiore L., Zucca A. et al. (2016) “Cytotoxic properties of a new organometallic platinum(II) complex and its gold(I) heterobimetallic derivatives” *Dalton Transactions*. 2016. Vol. 45. P. 579–590.
77. Ghadhayeb M. Z., Haque R. A., Budagumpi S. et al. (2017) “Mono- and bis-N-heterocyclic carbene silver(I) and palladium(II) complexes: Synthesis, characterization, crystal structure and in vitro anticancer studies” *Polyhedron*. Vol. 121. Iss. 10. P. 222–230.
78. Cassells I., Stringer T., Hutton A. T. et al. (2018) “Impact of various lipophilic substituents on ruthenium(II), rhodium(III) and iridium(III) salicylaldimine-based complexes: synthesis, in vitro cytotoxicity studies and DNA interactions” *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. Vol. 23. P. 763–774.
79. Oecd guideline for testing of chemicals, U.S. National Institute of Environmental Health Sciences.
80. Grigor’yan G.A., Bazyan A.S. (2007) “Eksperimentalnyye modeli bolezni parkinsona na zhivotnykh” *Uspekhi Fiziologicheskikh nauk* Vol. 38. Iss. 4. P. 80–88. (in Russ)
81. Lee S.-J., Chung H.-Y., Lee I.-K. et al. (2000) “Phenolics with Inhibitory Activity on Mouse Brain Monoamine Oxidase (MAO) from Whole Parts of *Artemisia vulgaris* L (Mugwort Food Science and Biotechnology. Vol. 9. P. 179–182.
82. Finberg J. P., Rabey J. M. (2016) “Inhibitors of MAO-A and MAO-B in Psychiatry and Neurology” *Frontiers in Pharmacology*. Vol. 7. P. 340–342.
83. Delogu G. L., Pintus F., Mayán L. et al. (2017) “MAO Inhibitory Activity of Bromo-2-phenylbenzofurans: Synthesis, in vitro Study and Docking Calculations” *MedChemCommun*. Vol. 8. Iss. 9. P. 1788–1796.

Об авторах

Михаил Сергеевич Денисов,
кандидат химических наук,
научный сотрудник лаборатории биологически
активных соединений
Пермский федеральный исследовательский
центр УрО РАН
614990, Россия, Пермь, ул. Ленина, 13а.
denisov.m@itcras

Ольга Николаевна Гагарских,
младший научный сотрудник лаборатории
механобиологии живых систем
Пермский федеральный исследовательский
центр УрО РАН
614990, Россия, Пермь, ул. Ленина, 13а.
gagarsckih.olga@yandex.ru

Таисия Андреевна Утушкина,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Россия, Пермь, ул. Букирева, 15
tais.utu@mail.ru

About the authors

Mikhail S. Denisov,
Candidate of Chemical Science,
Researcher, Laboratory of Biologically Active
Compounds;
Perm Federal research center of the Ural branch of
the Russian Academy of Sciences
Lenina st., 13a, Perm, 614990
denisov.m@itcras

Olga N. Gagarskikh,
Junior Researcher, Laboratory of mechanobiology
of living systems
Perm Federal research center of the Ural branch of
the Russian Academy of Sciences
Lenina st., 13a, Perm, 614990
gagarsckih.olga@yandex.ru

Taisiya A. Utushkina,
student
Perm State University,
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
tais.utu@mail.ru

Информация для цитирования:

Денисов М.С., Гагарских О.Н., Утушкина Т.А. Пиридиниминовые комплексы палладия (II): синтез и ингибирование моноаминоксидазы // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 30–58. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-30-58.

Denisov M.S., Gagarskikh O.N., Utushkina T.A. *Piridiniminovye komplekсы palladiia (II): sintez i ingibirovanie monoaminoksidazy* [Pyridylimine palladium (II) complexes: one-pot synthesis and monoamine oxidase inhibition] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 1. P. 30–58 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-1-30-58.

УДК 542.061

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-59-70

А.М. Елохов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И СОЛЕЙ МАГНИЯ

В работе исследовано распределение борной кислоты и тетрабората натрия в системах на основе технических оксиэтилированных поверхностно-активных веществ (оксифоса Б, синтамида-5, синтанолов ДС-10 и АЛМ-10) и хлорида, нитрата или сульфата магния. На примере системы хлорид магния – оксифос Б – вода показаны зависимости степени извлечения борной кислоты и хлорида магния от содержания макрокомпонентов в системе, а также влияние начальной концентрации борной кислоты или тетрабората натрия и наличия в растворе сильных кислот на степень извлечения бора. Установлено, что в системе хлорид магния – оксифос Б – вода невозможно достичь разделения борной кислоты и хлорида магния. На основании анализа полученных данных установлено, что извлечение борной кислоты увеличивается с ростом объема экстракта и, следовательно, концентрации воды в нем.

Ключевые слова: борная кислота; поверхностно-активные вещества; экстракция; соли магния

Поступила в редакцию 02.02.2021; после доработки 25.02.2021; принята к публикации 1.03.2021

A.M. Elokhov

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

REGULARITIES OF BORIC ACID DISTRIBUTION IN SYSTEMS BASED ON TECHNICAL SURFACTANT AND MAGNESIUM SALTS

The work investigates boric acid and sodium tetraborate distribution in systems based on technical oxyethylated surfactants (oxyphos B, synthamide-5, synthanols DS-10 and ALM-10) and magnesium salt (chloride, nitrate or sulfate). In example magnesium chloride – oxyphos B – water system dependence of boric acid and magnesium chloride recovery rates of macro components contents in the system are shown. The influence of boric acid or sodium tetraborate initial concentration and presence of strong acids to boron extraction demonstrated. It was found that boric acid and magnesium chloride separation in magnesium chloride – oxyphos B – water system is impossible. Based on analysis of data obtained, it was found that extraction of boric acid increases with increase in extract volume and water concentration in extract.

Keywords: boric acid, surfactants, extraction, magnesium salts

Received 02.02.2021; revised 25.02.2021; accepted 1.03.2021

© Елохов А.М., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

Бор и его соединения используются при получении огнеупорных и особо твердых сплавов, термостойких полимеров, поглотителей нейтронов в ядерных реакторах, полупроводниковых материалов, а также в производстве комплексных минеральных удобрений. Основным методом получения борной кислоты является разложение ашарита или гидроборачита серной или хлороводородной кислотой, отгонка борной кислоты с водяным паром и ее последующая кристаллизация. Маточный раствор после отделения борной кислоты содержит 0,5–1,1 % бора, хлорид или сульфат магния, а также и некоторое количество серной или хлороводородной кислоты. Его возвращают на стадию разложения для разбавления кислоты или перерабатывают в бормагниевого твердые удобрения. Другим потенциальным источником бора являются природные рассолы бишофита – гексагидрата хлорида магния (содержание бора до 0,08 %), а также морская вода (содержание бора до 4,5 г/м³) [1].

Основным способом извлечения соединений бора из водных растворов является жид-

костная экстракция. Лучшими экстрагентами в отсутствие высаливателя являются фосфорсодержащие соединения, которые осуществляют комплексобразование за счет кислорода при атоме фосфора, а также алифатические спирты [2, 3]. С ростом концентрации солей магния в растворах степень извлечения борной кислоты алифатическими спиртами увеличивается. По уменьшению эффективности соли магния располагаются в ряд MgCl₂, Mg(NO₃)₂, MgSO₄ [4, 5]. В работах [6–8] изучена растворимость и экстракция борной кислоты в системах полиэтиленгликоль – высаливатель – вода. Полученные данные свидетельствуют о взаимодействии борной кислоты с концевыми гидроксильными группами ПЭГ, полное извлечение соответствует соотношению H₃BO₃ : ПЭГ = 1:3 [7].

Другим способом концентрирования бора является сорбция с помощью природных, модифицированных или искусственных сорбентов. Некоторые типы сорбентов и условия извлечения бора приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сорбция борной кислоты из водных растворов

Сорбент	Условия количественного извлечения	Источник
Многослойные углеродные нанотрубки модифицированные винной кислотой	pH = 5–6. Модификация позволяет увеличить адсорбционную способность за счет увеличения массовой доли кислорода	9
Отходы сепиолита, активированные хлороводородной кислотой	pH = 10. Обработка кислотой увеличивает пористость сорбента и адсорбционную емкость	10
Сшитый полиалиламин, модифицированный глюкозой	pH = 8–9. Наличие остатков глюкозы увеличивает емкость сорбента за счет комплексобразования	11
Микросферы на основе хитозана и гидроксида никеля (II)	pH = 3–9. Извлечение бора за счет образования комплексного соединения с никелем. В нейтральной и слабощелочной среде наблюдается частичное растворение гидроксида никеля	12
Активированный уголь, модифицированный гидроксидом железа (III)	pH = 8,1–8,3. Бор извлекается за счет взаимодействия [B(OH) ₄] ⁻ иона с положительно заряженной поверхностью сорбента	13
Коммерческие смолы (Diaion CRB 03, CRB 05), модифицированные N-метилглюкозамином	pH = 5–7. Предложено использовать сорбенты для хроматографического отделения бора	14

Технические ПАВ ввиду их низкой стоимости и возможности варьирования строения в широких пределах получили широкое использование в экстракции различных по природе веществ [15–17], в связи с чем представляет интерес установить возможность их использования для концентрирования борной кислоты и ее солей. Так как соединения бора сопутствуют магнийсодержащим природным и техногенным растворам, то в качестве высаливателей исследованы сульфат, хлорид и нитрат магния, как одни из наиболее растворимых и имеющих важное технологическое значение солей магния.

Объекты и методы исследования

В работе использованы:

1. Технические оксиэтилированные ПАВ: оксифос Б ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6]_2\text{POOK}$, $n=8-10$, основное вещество – 98 %), синтанолы ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$, $n=10-18$ для синтанола ДС-10, $n = 10-13$ для синтанола АЛМ-10, основное вещество – 99 %), синтамид-5 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$, $n = 10-16$, $m = 5-6$, основное вещество – 90%).

2. Гексагидрат хлорида магния и гептагидрат сульфата магния квалификации ч.д.а., борная кислота и декагидрат тетрабората натрия квалификации х.ч. Перед использованием вещества дважды перекристаллизовали из дистиллированной воды.

Экстракцию бора осуществляли следующим образом: в градуированные пробирки с притертой пробкой помещали навеску гексагидрата хлорида магния или гептагидрата сульфата магния, рассчитанный объем раствора ПАВ с концентрацией 500 г/л и бора (в виде борной кислоты или тетрабората натрия), доводили дистиллированной водой до 15 мл. По-

лученную смесь интенсивно встряхивали до полного растворения соли. После установления равновесия фазы разделяли. В случае осуществления экстракции при температуре выше комнатной пробирки выдерживали в термостате в течение 30 минут, после чего пробирки охлаждали до комнатной температуры и фазы разделяли.

Содержание бора в экстракте и рафинате определяли алкалиметрическим титрованием в присутствии маннита с фенолофталеином в качестве индикатора [18]. Опытным путем установлено, что однократного добавления маннита (около 1 г) достаточно для полного связывания бора в комплекс. Для устранения влияния ПАВ на переходы индикаторов проводили титрование холостого опыта, полученного из аликвоты экстракта или рафината, не содержащей бора.

Содержание хлорида магния в экстракте определяли комплексометрическим титрованием с индикатором эриохром черный Т [19] и обратным алкалиметрическим титрованием по следующей методике: аликвоту экстракта или рафината, содержащую не более 400 мг хлорида магния помещали в коническую колбу, разбавляли до 50 мл и нагревали почти до кипения. Добавляли 20 мл 0,5 моль/л гидроксида натрия и кипятили раствор 1–2 минуты. После охлаждения переносили раствор с осадком в мерную колбу на 100 мл, доводили объем дистиллированной водой до метки и фильтровали полученный раствор. В аликвотной части фильтрата определяли избыток гидроксида натрия, титруя 0,1 моль/л раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловым оранжевым.

Результаты и их обсуждение

На основании закономерностей высаливания оксиэтилированных ПАВ неорганическими солями [20, 21], все системы неорганическая соль – оксиэтилированное ПАВ – вода можно разделить на три группы:

- группа I – системы, пригодные для экстракции при комнатной температуре;
- группа II – системы, пригодные для экстракции при температурах выше комнатной;
- группа III – системы, ограниченно пригодные для экстракции, вследствие высокой температуры, при которой существует расслаивание или в которых область расслаивания не образуется.

Так как катион магния оказывает сильное высаливающее действие по отношению к оксиэтилированным ПАВ, то к группе I будут относиться соли магния с многозарядными анионами, для которых высаливающее действие аниона превалирует над высаливающим действием катиона, например сульфат магния. К группе II следует отнести соли магния с однозарядными катионами среднего радиуса, например, хлорид магния, а к группе III – нитрат магния, для которого высаливающее действие выражено крайне слабо.

Помимо природы соли следует учитывать и способность к высаливанию самого ПАВ, которую можно косвенно оценить по величине гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) или «температуры помутнения» – минимальной температуры, отвечающей фазовому переходу «раствор – расслаивание» для растворов ПАВ равной концентрации. Очевидно, чем ниже температура помутнения растворов ПАВ, тем выше его способность к высаливанию (табл. 2). Синтанол ДС-10 является более гидрофобным, чем синтанол АЛМ-10, так как он содержит в своем составе гомологи с более длинными алкильными радикалами, и следовательно, имеет большую склонность к высаливанию, но в целом синтанолы высаливаются хуже оксифоса Б и синтамида-5, так как их растворы не имеют температуры помутнения. Таким образом, ряд ПАВ по увеличению способности к высаливанию следующий: синтанол АЛМ-10 < синтанол ДС-10 < оксифос Б < синтаמיד-5. Результаты проведенного теоретического анализа возможности использования систем соль магния – оксиэтилированное ПАВ – вода в экстракции, а также ссылки на работы, в которых опубликованы результаты изучения фазовых равновесий в системах, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Применимость систем соль магния – оксиэтилированное ПАВ – вода в экстракции

Высаливатель	ПАВ			
	Синтанол ДС-10	Синтанол АЛМ-10	Синтаמיד 5	Оксифос Б
MgSO ₄	I [22]	I [22]	I	I [23]
MgCl ₂	II [22]	II [22]	I [24]	II [24]
Mg(NO ₃) ₂	III [22]	III [22]	II	II
T _п (1% р-ра), °С	-	-	45±2	79,0±0,5

Все изученные системы имеют подобную топологию в системах, отвечающих группам II и III, область расслаивания имеет замкнутую

бинодальную кривую и расширяется с ростом температуры. Фазовые диаграммы системы группы I помимо областей ненасыщенных рас-

творов, расслаивания и кристаллизации кристаллогидратов солей магния характеризуются наличием области монотектического равновесия. Область расслаивания во всех системах, за исключением систем, содержащих в качестве высаливателя нитрат магния, расположена вблизи бинарной системы соль – вода.

На следующем этапе на основании полученных данных по фазовым равновесиям выбраны оптимальные температуры осуществления экстракции и исследовано распределение борной кислоты и тетрабората натрия в системах $MgCl_2$ – синтаид-5 – вода и $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода при $25^\circ C$, $MgCl_2$ – оксифос Б – вода при $60^\circ C$ и $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода при $75^\circ C$, что позволило определить влияние природы высаливателя и ПАВ на распределение борной кислоты.

Подробно рассмотрим закономерности экстракции соединений бора в системе $MgCl_2$ – оксифос Б – вода при $60^\circ C$. Кривые извлечения борной кислоты и хлорида магния (в зависимости от концентрации оксифоса Б в экстракционной системе) проходят через максимум, отвечающий содержанию оксифоса Б 160–180 г/л (рис. 1). При этом степень извлечения борной кислоты и хлорида магния практически не зависит от начальной концентрации хлорида магния в системе. На основании полученных данных вычислены коэффициенты разделения борной кислоты и хлорида магния, которые не превышают 0,2, следовательно, магний экстрагируется лучше, чем борная кислота. Наибольшие значения коэффициентов разделения отвечают минимальному содержанию хлорида магния и оксифоса Б, следовательно рост концентрации обоих макрокомпонентов

приводит к значительному снижению коэффициента разделения.

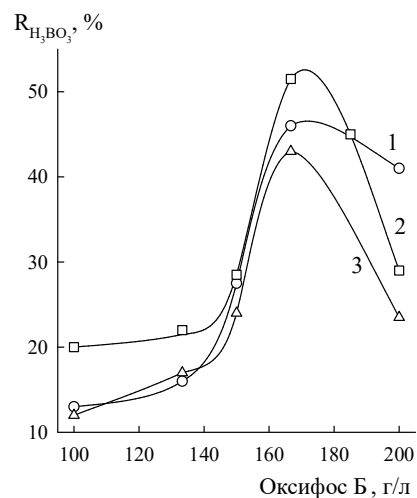


Рис. 1. Экстракция 10^{-2} моль/л борной кислоты в системе $MgCl_2$ – оксифос Б – вода в зависимости от концентрации оксифоса Б в экстракционной системе: 1 – 100,0, 2 – 133,3, 3 – 166,7 г/л $MgCl_2$ ($V_{\text{общ}} = 15$ мл)

Полученные данные позволили выбрать оптимальное соотношение компонентов для осуществления экстракции борной кислоты – 133,3 г/л $MgCl_2$ и 100,0 г/л оксифоса Б. Указанное соотношение позволяет при малом объеме экстракта и максимально возможном содержании воды в экстракционной системе получить приемлемый коэффициент разделения борной кислоты и хлорида магния.

На следующем этапе исследовано влияние начальной концентрации борной кислоты и тетрабората натрия на его извлечение в оптимальных условиях. Экстракция борной кислоты практически не зависит от ее исходной концентрации и остается на уровне 20–23 %. Построенная изотерма экстракции (рис. 2, 3) свидетельствует о том, что насыщение фазы ПАВ борной кислотой не достигается даже при выделении осадка борной кислоты в водной фазе.

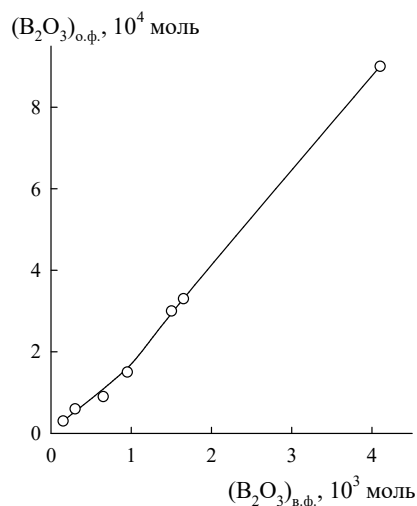


Рис. 2. Изотерма экстракции борной кислоты в оптимальных условиях ($MgCl_2 - 133,3 \text{ г/л}$, оксифос Б – $100,0 \text{ г/л}$, $V_{общ} = 15 \text{ мл}$)

Степень извлечения тетрабората натрия уменьшается с ростом его начальной концен-

трации, причем в большинстве случаев борная кислота экстрагируется лучше, чем тетраборат натрия (рис. 3). Эта закономерность связана с тем, что неионизированные молекулы борной кислоты экстрагируются легче мицеллами ПАВ, чем заряженные тетраборат-анионы.

Так как маточные растворы производства борной кислоты из магнийсодержащих минералов могут содержать остаточное количество серной или хлороводородной кислот, изучено их влияние на распределение борной кислоты. Установлено, что с увеличением кислотности среды происходит постепенное уменьшение объема экстракта и при концентрации более 4 моль/л серной кислоты система гомогенизируется.

Таблица 3

Экстракция борной кислоты и сильных кислот в совместном присутствии в системе $MgCl_2 - \text{оксифос Б} - \text{вода}$ ($MgCl_2 - 133,3 \text{ г/л}$, оксифос Б – $100,0 \text{ г/л}$, $H_3BO_3 - 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_{общ} = 15 \text{ мл}$)

$H_2SO_4, \text{ моль/л}$	$R(H^+), \%$	$R(H_3BO_3), \%$	$HCl, \text{ моль/л}$	$R(H^+), \%$	$R(H_3BO_3), \%$
0,000	-	20	0,000	0	20
0,012	70	18	0,025	52	11
0,025	53	11	0,050	50	0
0,500	13	0	1,000	21	0
1,000	13	0	2,000	17	0

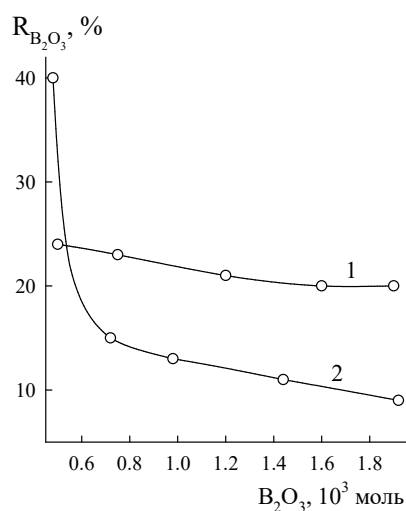


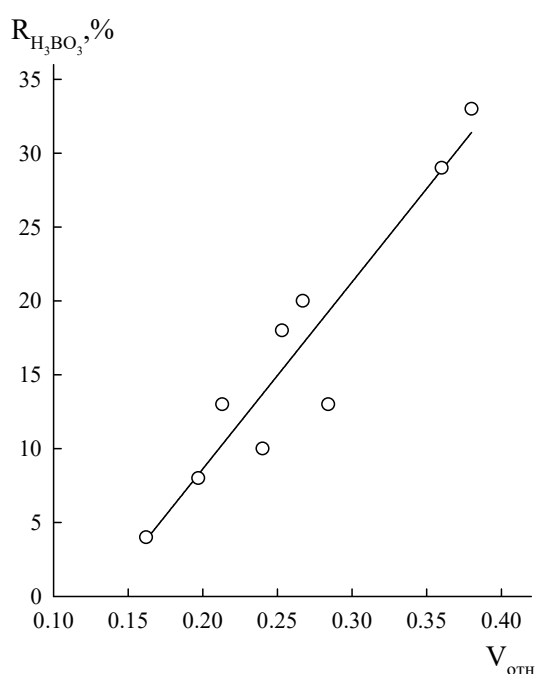
Рис. 3. Экстракция борной кислоты (1) и тетрабората натрия (2) в зависимости от начального содержания бора ($MgCl_2 - 133,3 \text{ г/л}$, оксифос Б – $100,0 \text{ г/л}$, $V_{общ} = 15 \text{ мл}$)

С ростом начальной концентрации сильных кислот их степень извлечения уменьшается, равно как и извлечение борной кислоты (табл. 3). Извлечение кислот происходит за счет частичного протонирования оксиэтиленовых фрагментов ПАВ, и последующего переноса анионов кислот. Подавление диссоциации слабой борной кислоты в присутствии значительного избытка ионов водорода приводит к появлению конкуренции между неионизированными молекулами борной кислоты и хлорид- или сульфат-ионами.

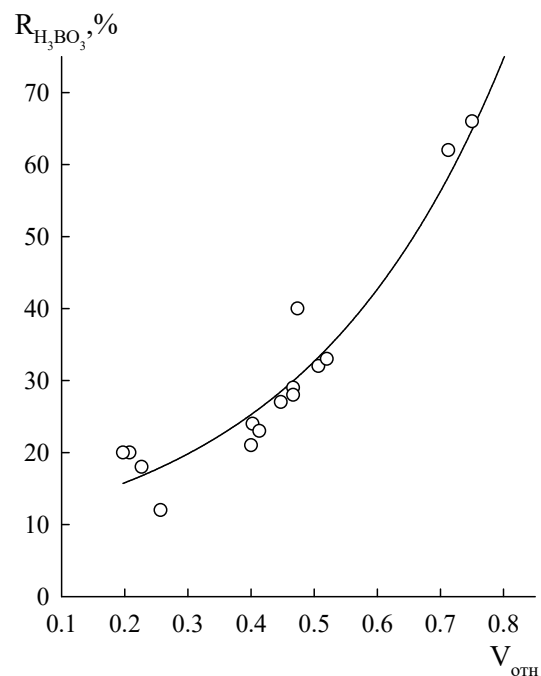
Аналогичные исследования проведены в остальных изученных системах. Эксперимен-

тально установлено, что во всех системах наблюдается корреляция между относительным объемом экстракта (отношением объема экстракта к общему объему системы) и степенью извлечения борной кислоты.

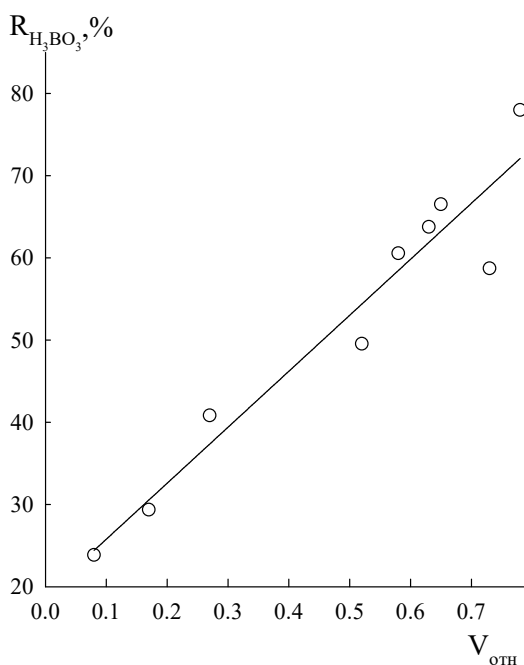
На рис. 4 представлены полученные корреляционные зависимости, полученные при проведении экстракции в широком концентрационном интервале исходных компонентов.



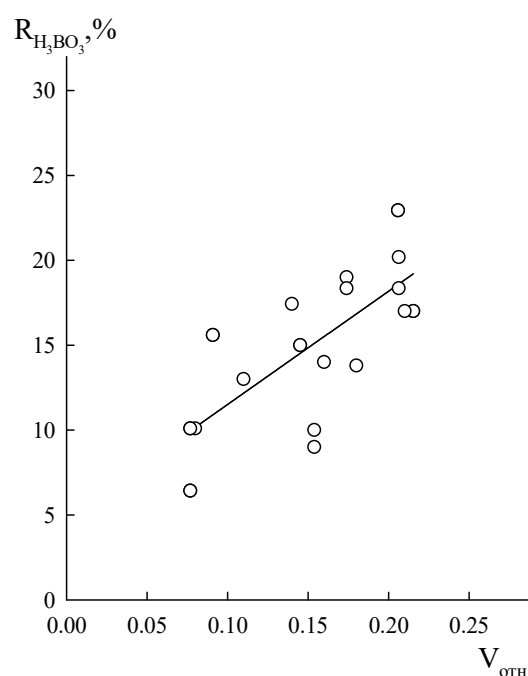
а



б



в



д

Рис. 4. Зависимость степени извлечения борной кислоты от относительного объема экстракта в системах $MgCl_2$ – синтаמיד-5 – вода (а), $MgCl_2$ – оксифос Б – вода (б), $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода (в), $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода (д)

На экстракцию борной кислоты в системах высаливатель – ПАВ – вода могут оказывать влияние три фактора: взаимодействия борная кислота – ПАВ, борная кислота – высаливатель, и содержание воды в экстракте. Известно, что экстракция борной кислоты спиртами сопровождается значительной соэкстракцией воды [2]. Увеличение объема экстракта, при прочих равных условиях, способствует увеличению количества воды в экстракте, что приводит к росту степени извлечения. Данный фактор связан напрямую с высаливающей способностью соли – чем выше ее высаливающая способность, тем ниже содержание воды в экстракте и меньше степень извлечения борной кислоты. При равном объеме фаз, степень извлечения борной кислоты в системе $MgCl_2$ – синтанол ДС-10 – вода выше, чем в системе $MgSO_4$ – синтанол ДС-10 – вода, что связано с различием в высаливающей способности сульфата и хлорида магния (рис. 4).

Соли магния способны высаливать также и борную кислоту из растворов. В соответствии с теорией О.Я. Самойлова [25], борная кислота высаливается катионами и всаливается анионами, поэтому степень извлечения ее в системе с $MgSO_4$ должна быть ниже, так как сульфат-анион обладает большим всаливающим действием по сравнению с хлорид-ионом. Описанные закономерности подтверждаются как в системах с ПАВ (рис. 5) так и в системах соль магния – спирт – вода [4, 5].

Исследование фазовых равновесий в системах борная кислота – оксиэтилированное ПАВ – вода показало отсутствие химического взаимодействия исследованных ПАВ и борной кислоты [26], поэтому во всех системах наблюдаются низкие степени ее извлечения.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что, несмотря на отсутствие специфического взаимодействия борной кислоты с исследуемыми ПАВ, возможно их использование для ее выделения из рассолов магнийсодержащих солей, при этом для повышения степени извлечения следует использовать многоступенчатую экстракцию или введение комплексообразующих реагентов, среди которых наибольший интерес представляют фенолы.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов

Список литературы

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1961. 1008 с.
2. Виноградов Е.Е., Азарова Л.А. Экстракция борной кислоты органическими растворителями // Журнал неорганической химии. 1967. Т. 13, № 6. С. 1624–1627.
3. Танашева М.Р., Беремжанов Б.А., Цыганкова И.И., Казымбетова М.С. Фазовое равновесие в системах H_3BO_3 – вода – спирты // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32, № 5. С. 992–995.
4. Виноградов Е.Е. Экстракция борной кислоты изоамиловым спиртом из магнийсодержащих водных растворов // Журнал неорганической химии. 1967. Т. 12, № 7. С. 1930–1936.
5. Боровик Г.Р. Экстракция бора из хлормagneвских растворов спиртами // Известия СО

- АН СССР. Серия химическая. 1966. № 3, вып. 1. С. 142–143.
6. Курсина М.М., Шварц Е.М. Распределение борной кислоты в системе полиэтиленгликоль-1500 – Na_2CO_3 – H_2O при 25°C // Известия АН Латвийской ССР. Серия химическая. 1988. № 5. С. 547–551.
7. Курсина М.М., Шварц Е.М. Взаимная растворимость и фазовые равновесия в системе MgSO_4 – полиэтиленгликоль-1000 – H_2O при 25°C и распределение борной кислоты в области расслоения // Известия АН Латвийской ССР. Серия химическая. 1988. № 6. С. 654–658.
8. Курсина М.М., Шварц Е.М. Растворимость и фазовые равновесия в системе FeSO_4 – полиэтиленгликоль-1500 – H_2O и FeSO_4 – H_3BO_3 – полиэтиленгликоль-1500 – H_2O при 25°C // Известия АН Латв. ССР. Серия химическая. 1990. № 2. С. 181–185.
9. Zohdi N., Mahdavi F., Abdullah L.C., Choong T.S. Removal of boron from aqueous solution using magnetic carbon nano-tube improved with tartaric acid // Journal of Environmental Health Sciences and Engineering. 2014. Vol. 12, № 3. P. 1–12.
10. Ozturk N., Kavak D. Boron Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Waste Sepiolite and Activated Waste Sepiolite Using Full Factorial Design // Adsorption. 2004. Vol. 10, № 3. P. 245–257.
11. Harada A., Takagi T., Kataoka S., Yamamoto T., Endo A. Boron adsorption mechanism on polyvinyl alcohol // Adsorption. 2011. Vol. 17, № 1. P. 171–178.
12. Demey H., Vincent T., Ruiz M., Sastre A.M., Guibal E. Development of a new chitosan/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -based sorbent for boron removal // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 244. P. 576–586.
13. Zelmanov G., Semiat R. Boron removal from water and its recovery using iron (Fe^{3+}) oxide / hydroxide-based nanoparticles (NanoFe) and NanoFe-impregnated granular activated carbon as adsorbent // Desalination. 2014. Vol. 333. P. 107–117.
14. Nishihama S., Sumiyoshi Y., Ookubo T., Yoshizuka K. Adsorption of boron using glucamine-based chelate adsorbents // Desalination. 2013. Vol. 310. P. 81–86.
15. Arya S.S., Kaimal A.M., Chib M., et al. Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing // Journal of Food Science and Technology. 2019. Vol. 56, № 2. P. 524–534.
16. Noorashikin M.D.S., Sohaimi N.M., Suda N., et al. The application of cloud point extraction in environmental analysis // Journal of Sustainability Science and Management. 2017. Vol. 12. P. 79–95.
17. Yamini Y., Feizi N., Moradi M. Surfactant-Based Extraction Systems // Liquid-Phase Extraction / Poole C.F., editor. Elsevier, 2020. P. 209–239.
18. Немодрук А.А., Коралова З.А. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964. 284 с.
19. Шванцербих Г., Флашка П. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
20. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Закономерности высаливания анионного оксиэтилированного поверхностно-активного вещества калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата неорганическими солями // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62, № 9. С. 1274–1280.

21. Станкова А.В., Елохов А.М., Кудряшова О.С. Высаливающая способность неорганических солей в растворах оксиэтилированных нонилфенолов // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № 7. С. 1145–1150.
22. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Возможность использования систем соль магния – моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 256–262.
23. Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Некрасова В.В., Останина Н.Н., Бортник К.А. Применение расслаивающейся системы вода – оксифос Б – сульфат магния для экстракции органических красителей и их комплексов с ионами металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2015. № 1 (17). С. 23–29.
24. Елохов А.М., Кудряшова О.С. Фазовые равновесия в системах вода – хлорид магния – ПАВ // Современные проблемы науки и образования. № 5. 2012. URL: <https://www.science-education.ru/article/view?id=7278> (дата обращения: 11.02.2021).
25. Виноградов Е.Е., Яшкичев В.И. Влияние взаимной ориентации молекул воды и неэлек-тролита на высаливание из водных растворов // Журнал структурной химии. 1966. Т. 7, № 1. С. 103–105.
26. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Возможность использования поверхностно-активных веществ для экстракции борной кислоты // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 5. С. 698–700.

References

1. Pozin, M.E. (1961), *Tekhnologiya mineral'nykh soley* [Mineral salt technology], Goskhimizdat, Leningrad. (In Russian).
2. Vinogradov, E.E. and Azarova, L.A. (1967), Ekstraktsiya bornoy kisloty organicheskimi rastvoritelyami [Extraction of boric acid with organic solvents], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 13, no. 6, pp. 1624–1627. (In Russian).
3. Tanasheva, M.R., Beremzhanov, B.A., Tsygankova, I.I. and Kazymbetova, M.S. (1987), Fazovoye ravnovesiye v sistemakh H_3BO_3 – voda – spirty [Phase equilibrium in systems H_3BO_3 - water – alcohols], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 32, no. 5, pp. 992–995. (In Russian).
4. Vinogradov, E.E. (1967), Ekstraktsiya bornoy kisloty izoamilovym spirtom iz magniysoderzhashchikh vodnykh rastvorov [Extraction of boric acid with isoamyl alcohol from magnesium-containing aqueous solutions], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 12., no. 7, pp. 1930–1936. (In Russian).
5. Borovik, G.R. (1966), [Extraction of boron from chlorine-magnesium solutions with alcohols], *Izvestiya SO AN SSSR. Seriya khimicheskaya*, no. 3, is. 1, pp. 142–143. (In Russian).
6. Kursina, M.M. and Shwartz, E.M. (1988), Raspredeleniye bornoy kisloty v sisteme polietilenglikol-1500 – Na_2CO_3 – H_2O pri 25°C [Distribution of boric acid in the polyethylene glycol-1500 - Na_2CO_3 - H_2O system at 25°C], *Izvestiya AN Latvviyskoy SSR. Seriya khimicheskaya*, no. 5, pp. 547–551. (In Russian).
7. Kursina, M.M. and Shwartz, E.M. (1988), Vzaimnaya rastvorimost' i fazovyye ravnovesiya v sisteme $MgSO_4$ – polietileng-

- likol-1000 – H₂O pri 25°S i raspredeleniye bornoy kisloty v oblasti rassloyeniya [Mutual solubility and phase equilibria in the MgSO₄ - polyethylene glycol-1000 - H₂O system at 25°C and the distribution of boric acid in the stratification area], *Izvestiya AN Latvyskoy SSR. Seriya khimicheskaya*, no. 6, pp. 654–658. (In Russian).
8. Kursina, M.M. and Shwartz, E.M. (1990), [Solubility and phase equilibria in the system FeSO₄ - polyethylene glycol-1500 - H₂O and FeSO₄ – H₃BO₃ - polyethylene glycol-1500 – H₂O at 25°C, *Izvestiya AN Latvyskoy SSR. Seriya khimicheskaya*, no. 2, pp. 181–185. (In Russian).
 9. Zohdi, N., Mahdavi, F., Abdullah, L.C. and Choong, T.S. (2014), Removal of Boron from Aqueous Solution Using Magnetic Carbon Nano-tube Improved with Tartaric Acid, *Journal of Environmental Health Sciences and Engineering*, vol. 12, no. 3, pp. 1–12.
 10. Ozturk, N. and Kavak, D. (2004), Boron Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Waste Sepiolite and Activated Waste Sepiolite Using Full Factorial Design, *Adsorption*, vol. 10, no 3, pp. 245–257.
 11. Harada, A., Takagi, T., Kataoka, S., Yamamoto, T. and Endo, A. (2011), Boron adsorption mechanism on polyvinyl alcohol, *Adsorption*, vol. 17, no 1, pp. 171–178.
 12. Demey, H., Vincent, T., Ruiz, M., Sastre, A.M. and Guibal, E. (2014), Development of a New Chitosan/Ni(OH)₂-based Sorbent for Boron Removal, *Chemical Engineering Journal*, vol. 244, pp. 576–586.
 13. Zelmanov, G. and Semiat, R. (2014), Boron removal from water and its recovery using iron (Fe³⁺) oxide / hydroxide-based nanoparticles (NanoFe) and NanoFe-impregnated granular activated carbon as adsorbent, *Desalination*, vol. 333, pp. 107–117.
 14. Nishihama, S., Sumiyoshi, Y., Ookubo, T. and Yoshizuka, K. (2013) Adsorption of boron using glucamine-based chelate adsorbents, *Desalination*, vol. 310, pp. 81–86.
 15. Arya, S.S., Kaimal, A.M., Chib, M., Sonawane, S.K. and Show, P.L. (2019), Novel, energy efficient and green cloud point extraction: technology and applications in food processing, *Journal of Food Science and Technology*, vol. 56, no. 2, pp. 524–534.
 16. Noorashikin, M.D.S. Sohaimi, N.M., Suda, N., Aziz, H.Z., Zaini, S.R.M., Kandasamy, S. and Suresh, K. (2017), The application of cloud point extraction in environmental analysis, *Journal of Sustainability Science and Management*, vol. 12, pp. 79–95.
 17. Yamini, Y., Feizi, N. and Moradi, M. (2020), Surfactant-Based Extraction Systems, in: Poole, C.F. (ed.) *Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, pp. 209–239.
 18. Nemodruk A.A. and Korolova Z.A. (1964), *Analiticheskaya khimiya bora* [Boron analytical chemistry], Nauka, Moscow. (In Russian).
 19. Schwanzerbach, G. and Flashka, P. (1970), *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration], Khimiya, Moscow. (In Russian).
 20. Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2017), Trends of Salting out of Oxyethylated Anionic Surfactant Potassium Bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate with Inorganic Salts, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 62, no. 9, pp. 1267–1273.
 21. Stankova, A.V., Elokhov, A.M. and Kudryashova, O.S. (2018), Salting-out Ability

- of Inorganic Salts in Solutions of Ethoxylated Nonylphenols, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 92, no 7, pp. 1386–1391.
22. Elokhov, A.M., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2016), Potential of Magnesium Salt – Monoalkylpolyethylene Glycol – Water Systems for Use in Micellar Extraction, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 243–249.
23. Denisova, S.A., Lesnov, A.E., Kudryashova, O.S., Nekrasova, V.V., Ostanina, N.N. and Bortnik, K.A. (2015), Primeneniye rasslaivayushcheysya sistemy voda – oksifos B – sul'fat magniya dlya ekstraksii organicheskikh krasiteley i ikh kompleksov s ionami metallov [Application of the stratified system water - oxyphos B - magnesium sulfate for the extraction of organic dyes and their complexes with metal ions], *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 1 (17), pp. 23–29. (In Russian).
24. Elokhov, A.M. and Kudryashova, O.S. (2012), Fazovyye ravnovesiya v sistemakh voda – khlorid magniya – PAV [Phase equilibria in systems water - magnesium chloride – surfactants], *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya*, no. 5. Available from: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?Id=7278> [Accessed 11th February 2021]. (In Russian).
25. Vinogradov, E.E. and Yashkichev, V.I. (1966), Vliyaniye vzaimnoy orientatsii molekul vody i neelektrolita na vysalivaniye iz vodnykh rastvorov [Influence of mutual orientation of water and non-electrolyte molecules on salting out from aqueous solutions], *Journal of Structural Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 103–105. (In Russian).
26. Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2015), A Possibility of Surfactant Application for Boric Acid Extraction, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 5, pp. 626–628.

Об авторе

Александр Михайлович Елохов,
кандидат химических наук,
доцент, кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности,
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15
elhalex@yandex.ru

About the author

Aleksandr M. Elokhov,
Candidate of Chemical Science,
associate professor, Department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety,
Perm State University
614990, 15, Bukirevst., Perm, Russia
elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования:

Елохов А.М. Закономерности распределения борной кислоты в системах на основе технических поверхностно-активных веществ и солей магния // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 59–70. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-59-70.

Elokhov A.M. *Zakonomernosti raspredeleniia bornoi kisloty v sistemakh na osnove tekhnicheskikh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv i solei magniia* [Regularities of boric acid distribution in systems based on technical surfactant and magnesium salts] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 1. P. 59–70 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-1-59-70.

УДК 543.632.9, 543.422.3-76

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-71-81

Ю.Б. Ельчищева, К.С. Горбунова, П.Т. Павлов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'-(п-ТОЗИЛ)ГИДРАЗИНА**

Представлены результаты исследования физико-химических свойств N-(2-гидроксибензоил)-N'-(п-тозил)гидразина (ГБСГ). Исследована растворимость реагента в этаноле, 0,1 моль/л растворе КОН, толуоле, хлороформе, гексане методами спектрофотометрии, рефрактометрии и гравиметрии. На основании полученных результатов показано, что ГБСГ может быть использован в процессах флотации и экстракции. Кислотно-основные равновесия в растворах реагента изучены спектрофотометрическим методом. Полученные значения констант кислотной диссоциации ($pK_{a1} = 7,93 \pm 0,34$; $pK_{a2} = 10,48 \pm 0,15$) доказывают, что ГБСГ является слабой двухосновной кислотой. Изучена гидролитическая устойчивость реагента спектрофотометрическим методом. Результаты исследования показали, что растворы ГБСГ достаточно устойчивы во времени в щелочных средах: степень гидролиза в течение двух часов составляет 2,35%. Сталагмометрическим методом определена поверхностная активность реагента. Установлено, что ГБСГ является поверхностно-активным веществом.

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

Поступила в редакцию 29.01.2021; после доработки 11.02.2021; принята к публикации 24.02.2021

Y.B. Elchishcheva, K.S. Gorbunova, P.T. Pavlov

Perm State University, Perm, Russia

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF**N-(2-HYDROXYBENZOYL)-N'-(p-TOSYL) HYDRAZINE**

The results of a study of the physicochemical properties of N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl) hydrazine (GBSH) are presented. The solubility of the reagent in ethanol, 0.1 mol / L KOH solution, toluene, chloroform, hexane was studied by spectrophotometry, refractometry, and gravimetry. Based on the results obtained, it was shown that GBSG can be used in the processes of flotation and extraction. Acid-base equilibria in reagent solutions were studied spectrophotometrically. The obtained values of the acid dissociation constants ($pK_{a1} = 7.93 \pm 0.34$; $pK_{a2} = 10.48 \pm 0.15$) prove that GBSH is a weak diacid. The hydrolytic stability of the reagent was studied by the spectrophotometric method. The results of the study showed that HBHS solutions are sufficiently stable over time in alkaline media: the degree of hydrolysis within two hours is 2.35%. The surface activity of the reagent was determined by the stalagmometric method. It has been established that GBSG is a surfactant.

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

Received 29.01.2021; revised 11.02.2021; accepted 24.02.2021

© Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т., 2021



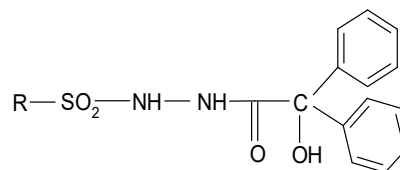
Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

С целью расширения области поиска новых реагентов для процессов концентрирования ионов цветных металлов представляет интерес изучение ацилсульфонилгидразинов (АСГ), которые к настоящему времени зарекомендовали себя как перспективные хелатообразующие лиганды, образующие при комплексообразовании флотоактивные комплексы [1].

Чекановой Л.Г. с сотрудниками выполнен цикл работ по исследованию физико-химических свойств N-ацил-N'-(п-тозил)-гидразинов общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$, где $R = H, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_8H_{15}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}$. [2]. Показана возможность использования АСГ в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов [3].

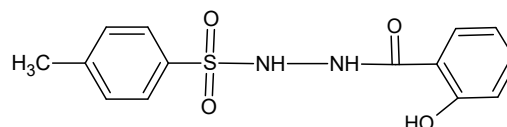
Авторами [4] изучены физико-химические свойства представителя исследуемого ряда N-ацил-N'-(п-тозил)гидразинов с разветвленным небольшим алкильным радикалом, а именно N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-п-тозил-гидразина (НППТ), необходимые для оценки возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов, в частности, экстракции и флотации. Реагент апробирован на сульфидной медной руде Томинского месторождения (Челябинская область). В результате экспериментов установлено, что реагент обладает выраженными собирательными свойствами по отношению к медным рудам.

Воробьевой Н.Е. с сотрудниками [5] изучены физико-химические свойства ацилсульфонилгидразинов общей формулой (1):



где R: $C_6H_5, n-CH_3-C_6H_4, n-CH_3O-C_6H_4, n-NH_2-C_6H_4, n-Br-C_6H_4, n-NO_2-C_6H_4, o-CH_3-C_6H_4$. Исследованные АСГ предложены для экстракционно-фотометрического определения осмия (VI) [6].

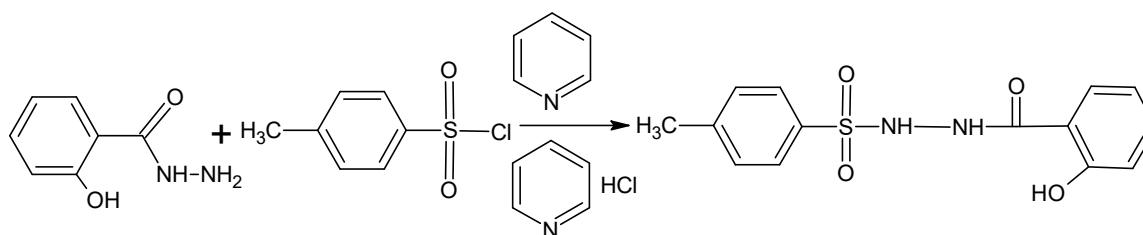
Представляло интерес исследовать АСГ с ароматическим радикалом в качестве представителя паратолуольного ряда. Целью настоящей работы было исследование физико-химических свойств N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(п-тозил)гидразина (ГБСГ) с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования цветных металлов. Исследуемый реагент можно представить следующей формулой (2):



Экспериментальная часть

Синтез реагента

N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразин получили взаимодействием гидразида салициловой кислоты с тозилхлоридом в среде пиридина [7].



Строение реагента подтверждены данными ИК-, ЯМР ^1H -спектроскопии и элементного анализа.

Реактивы и приборы

В работе использовали стандартный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольный раствор ГБСГ, точную концентрацию которого устанавливали кондуктометрическим титрованием 0,1 моль/л раствором КОН [8]; растворы гидроксида калия (моль/л: 1,0; 0,1; 0,01); аммиака (моль/л: 2,0; 1,0; 0,1); раствор хлористоводородной кислоты (2,0 моль/л), раствор азотной кислоты (1,0 моль/л); растворители: этиловый спирт, гексан, толуол, хлороформ.

Для проведения спектрофотометрических исследований (определение растворимости ГБСГ в 0,1 моль/л КОН; изучение гидролитической устойчивости реагента в 0,1 моль/л КОН; исследование кислотно-основных равновесий) применяли спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения рН растворов реагента измеряли на рН-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Для определения точной концентрации ГБСГ выполняли кондуктометрическое титрование на кондуктометре SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo, Швейцария). Для определения растворимости реагента в этиловом спирте измеряли показатель преломления на рефрактометре RE40D (Mettler Toledo, Япония). Растворимость ГБСГ в толуоле, гексане и хлороформе определяли гравиметрическим методом, используя сушильный шкаф LOIP LF 60/350-VS1 и аналитические весы фирмы ACCULAB (США). Ацилсульфонилгидразины

практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в этиловом спирте, поэтому поверхностное натяжение на границе раствор ГБСГ – воздух измеряли последовательным разбавлением спиртовых растворов реагента сталагмометрическим методом [9]. Предварительно определяли поверхностное натяжение водно-спиртовых растворов без реагента.

Физико-химические свойства

Определение растворимости

Для оценки практического использования реагента в процессах концентрирования металлов необходимо изучить его растворимость в традиционно используемых растворителях. В качестве растворителей флотореагентов обычно используют воду, растворы кислот или щелочей, а экстрагентов – несмешиваемые с водой органические растворители (углеводороды, кислородсодержащие соединения или их смеси). Именно этими соображениями обусловлен выбор растворителей для ГБСГ.

Для изучения растворимости реагента в 0,1 моль/л растворах КОН применяли спектрофотометрический метод [10]. С целью определения максимального светопоглощения сняты спектры раствора ГБСГ в растворе КОН (рис.1).

В дальнейшем при оптимальной длине волны (327 нм) построен градуировочный график (рис. 2) для определения концентрации ГБСГ. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от $2 \cdot 10^{-5}$ до $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Молярный коэффициент светопоглощения составляет $7800 \text{ см}^2/\text{моль}$. Для определения растворимости реагента 0,1 моль/л водный раствор КОН насыщали ГБСГ, термостатировали при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Насы-

щенный раствор отфильтровали через фильтр с синей лентой, путем разбавления аликвоты получали растворы с различной концентрацией реагента и измеряли их оптическую плотность в кварцевых кюветах.

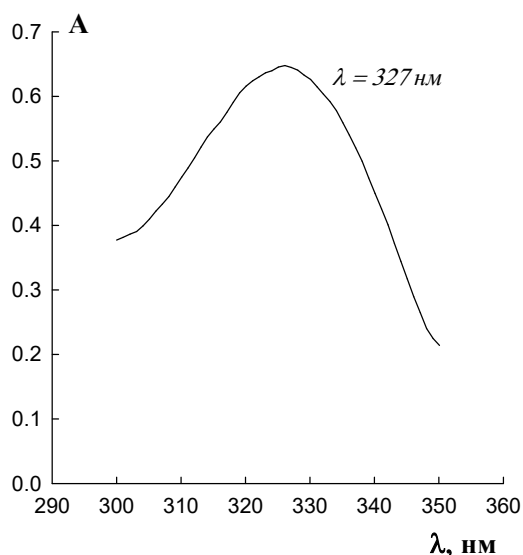


Рис. 1. Спектр поглощения ГБСГ в 0,1 моль/л КОН;
 $C_{\text{ГБСГ}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см

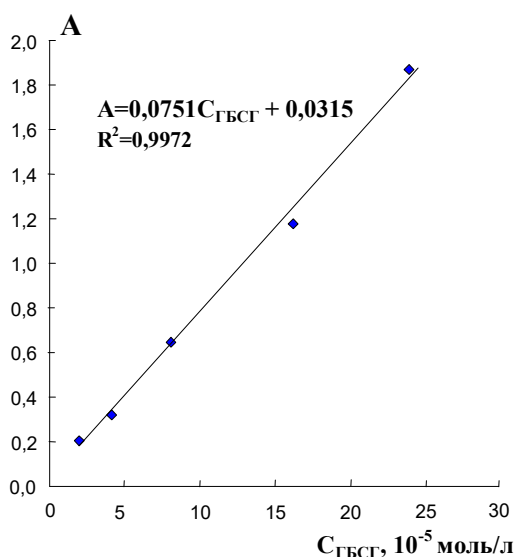


Рис. 2. Градуировочный график для определения растворимости ГБСГ в 0,1 моль/л растворе КОН;
 $\lambda = 327$ нм, $l = 1,0$ см

Для определения растворимости ГБСГ в этиловом спирте применяли изотермический метод сечений профессора Р.В. Мерцлина [11]. Для создания серии смесей в стеклянные бюк-

сы помещали одинаковое количество растворителя массой 0,5 г и переменное количество реагента, взвешенные на аналитических весах ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г). Полученные смеси в закрытых бюксах термостатировали ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) и выдерживали для насыщения жидкой фазы реагентом, как минимум, в течение 24 ч при периодическом перемешивании. Постоянство значения показателя преломления жидкой фазы для каждой навески свидетельствовало о достижении состояния равновесия. Показатели преломления жидкой фазы измеряли с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.

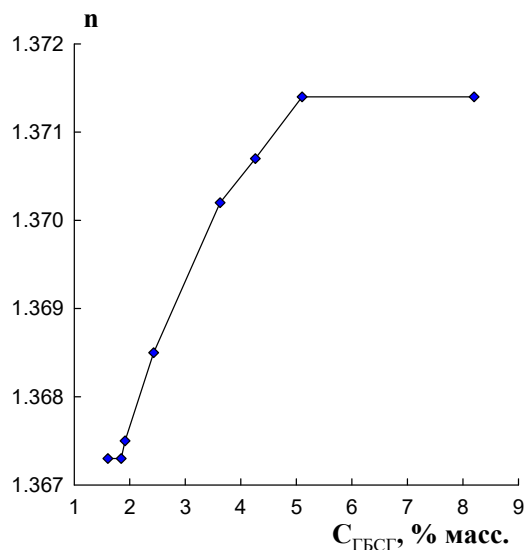


Рис. 3. Зависимость показателя преломления жидкой фазы от концентрации реагента в этиловом спирте

Растворимость реагента в хлороформе, гексане и толуоле определена гравиметрическим методом. Для этого растворитель (5,0 мл) насыщали ГБСГ, термостатировали при комнатной температуре ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) в течение 24 часов. Далее после фильтрования отбирали аликвоту раствора реагента (1,0 мл), упаривали в сушильном шкафу в стеклянных бюксах при температуре $100-105^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Растворимость S (г/л) рассчитывали по формуле

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

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

В табл. 1 представлены результаты исследования растворимости реагента. Наблюдается

хорошая растворимость ГБСГ в 0,1 моль/л растворе КОН, этаноле и хлороформе; реагент умеренно растворим в толуоле и плохо – в гексане. Полученные результаты показали, что реагент может использоваться в процессах флотации и экстракции.

Таблица 1

Растворимость N-(2-гидроксибензоил)-N'-(п-тозил)гидразина при 20 °С

Растворимость, моль/л (г/л)				
0,1 моль/л КОН	этанол	гексан	толуол	хлороформ
$5,24 \cdot 10^{-2}$ (16,0)	$1,67 \cdot 10^{-1}$ (51,0)	$6,54 \cdot 10^{-4}$ (0,200)	$7,52 \cdot 10^{-3}$ (2,30)	$1,76 \cdot 10^{-2}$ (5,40)

Кислотно-основные равновесия

Изучение протолитических равновесий в растворах реагента важно не только для понимания распределения различных форм в зависимости от кислотности среды, но также способствует прогнозированию области рН существования комплексных соединений. Для определения констант диссоциации использован спектрофотометрический метод [12]. Поскольку различные формы реагента имеют разное поглощение, УФ-спектры поглощения растворов ГБСГ в зависимости от рН различаются (рис. 4), что подтверждает наличие в растворах соединений кислотно-основных равновесий.

Для определения значений pK_a реагента изучена зависимость оптической плотности растворов ГБСГ от рН раствора при длине волны 320 нм. Для растворов реагента на кривой $A \sim f(pH)$ наблюдали два перегиба: первый – в области рН = 6,3-9,0, который соответствует диссоциации ГБСГ по I ступени, второй – при рН = 10,3-10,8, соответствующий диссоциации по II ступени (рис. 5). Рассчитанные значения констант кислотной диссоциации

составили: $pK_{a1} = 7,93 \pm 0,34$ и $pK_{a2} = 10,48 \pm 0,15$. Поэтому предполагается, что комплексобразование реагента с ионами цветных металлов будет происходить в щелочных средах.

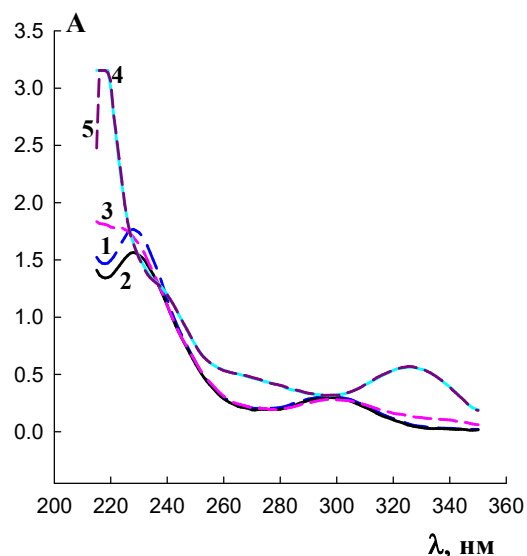


Рис. 4. Спектры поглощения растворов ГБСГ в зависимости от рН;

$C = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 1 – рН-1,00; 2 – рН-3,94; 3 – рН-6,80; 4 – рН-10,90; 5 – рН-13,20; (применялись растворы КОН И HCl)

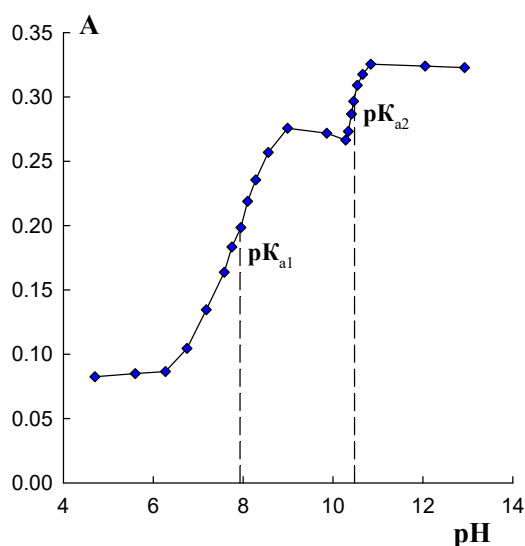


Рис. 5. Определение констант кислотной диссоциации ГБСГ, $C = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 320$ нм; $l = 1,0$ см

Определение устойчивости к гидролизу в щелочных средах

Для проведения флотации важным условием является достаточная устойчивость реагента [13]. Комплексообразование реагента с ионами цветных металлов, как упомянуто ранее, возможно в щелочных растворах, поэтому актуальным является изучение устойчивости в растворе КОН. Гидролитическую устойчивость определяли спектрофотометрическим

методом. Раствор ГБСГ ($8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в 0,1 моль/л растворе КОН выдерживали при комнатной температуре в течение двух часов. Изменение концентрации реагента определяли через 15, 30, 60, 90 и 120 минут. Исследуемые растворы фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны. Расчет степени гидролиза ГБСГ осуществляли по следующей формуле:

$$\alpha, \% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \cdot 100$$

где A_0 – оптическая плотность раствора реагента в начальный момент времени; A_i – оптическая плотность раствора реагента после термостатирования.

По истечении двух часов качественный состав изучаемого раствора ГБСГ был постоянен, что подтверждают идентичные спектры поглощения ($\lambda = 327$ нм). Зависимость степени гидролиза от времени выдерживания раствора реагента отображена в табл. 2. По полученным результатам можно сделать вывод, что реагент проявляет достаточно высокую устойчивость в щелочной среде в течение двух часов.

Таблица 2

Степень гидролиза (α , %) ГБСГ в 0,1 моль/л КОН во времени

($C_{\text{ГБСГ}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 327$ нм; $\tau = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

τ , мин	0	15	30	60	90	120
α , %	0	0,44	1,03	1,77	1,92	2,35

Поверхностно-активные свойства

Использование того или иного вещества в качестве флотореагента устанавливается с помощью такой характеристики, как способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость-газ [14]. Адсорбцию ГБСГ на границе раздела водно-спиртовой раствор-

воздух изучали с помощью сталагмометрического метода [15]. Исследуемое соединение хорошо растворимо в воде, поэтому поверхностное натяжение на границе раствор ГБСГ – воздух измеряли в нейтральных средах. Введение реагента с концентрациями от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л значительно повлияло на значе-

ния поверхностного натяжения по сравнению с фоновым раствором. Реагент снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза, поэтому ГБСГ можно отнести к ПАВ (табл. 3).

Таблица 3

Изменения поверхностного натяжения ГБСГ на границе водно-спиртовой раствор-воздух

С _{ГБСГ} , моль/л	σ, мН/м
1,0·10 ⁻²	29,58
5,0·10 ⁻³	31,47
4,0·10 ⁻³	33,61
3,0·10 ⁻³	35,64
2,0·10 ⁻³	38,41
1,0·10 ⁻³	49,30
2,0·10 ⁻⁴	58,00
1,0·10 ⁻⁴	65,73
5,0·10 ⁻⁵	67,22
1,0·10 ⁻⁵	68,79

Значение тангенса угла наклона прямой, касательной к изотерме поверхностного натяжения водно-спиртовых растворов ГБСГ в области малых концентраций соответствует значению поверхностной активности реагентов. Расчет производили по формуле

$$G = -\frac{d\sigma}{dc}$$

(при c→0).

По полученным расчетам поверхностная активность ГБСГ составляет 0,05 Нм²/моль (рис. 6). Из этого следует, что реагент способен проявлять поверхностную активность в водно-спиртовом растворе.

$$G = -\frac{d\sigma}{dc} = -\tan \alpha = \tan \varphi = 0,05 \left(\text{Н} \cdot \frac{\text{м}^2}{\text{моль}} \right)$$

(при c→0)

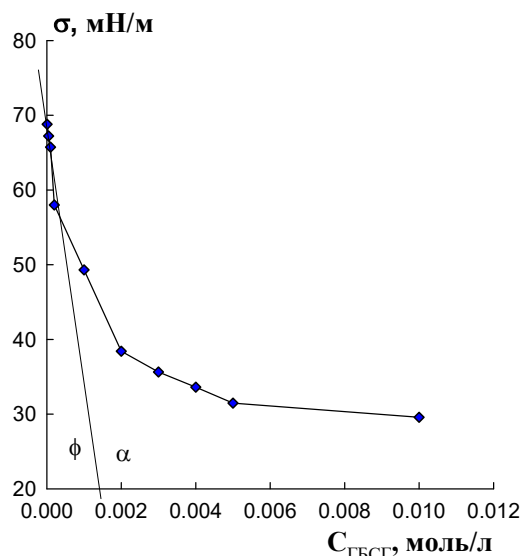


Рис. 6. Изотерма поверхностного натяжения на границе водно-спиртовой раствор ГБСГ – воздух

Кинетика пенообразования

При проведении флотации большую роль играет характер и свойства образующихся пен. Малоустойчивые (хрупкие) пены, так же, как и слишком устойчивые, не являются оптимальными для флотационного процесса [16]. Образующиеся пены должны обеспечивать вторичное (дополнительное) концентрирование флотируемого минерального сырья. Недостаточно устойчивые пены уменьшают эффективность извлечения по причине недостаточного выноса образующегося сублата, а чрезмерно стабильные минерализованные пены затрудняют дальнейший технологический процесс с извлекаемым коллигендом в виде пенного продукта, например, дальнейшие операции дополнительной (перечистой) флотации. Ввиду этого интерес представляет изучение устойчивости образующихся пен и изменение их объема во времени.

Несмотря на то, что флотационные пены, содержащие воздух, частицы сублата и воду, являются трехфазными, методически пред-

ставляется более верным изучение первоначально двухфазных пен [17].

Поэтому актуально провести изучение устойчивости пенообразования в водных растворах ГБСГ [18]. В цилиндр объемом 50 мл с притертой пробкой наливают 25 мл раствора реагента и встряхивают в течение 60 с. После прекращения встряхивания отмечают объем образовавшейся пены. Далее отмечают изменения объема пены во времени. Аналогичные опыты проводят с растворами ГБСГ, разбавленными в 2, 4, 8, 16 раз и т.д. (до тех концентраций, пока реагент устойчивой пены давать

не будет – получающаяся пена мгновенно разрушается). После проведения эксперимента делают вывод об устойчивости пены. Результаты исследования отображены в табл. 4.

Полученные значения исследований показали, что при концентрации реагента ($C_{\text{ГБСГ}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) происходит быстрое разрушение пены, но при уменьшении концентрации образуются умеренно устойчивые пены, поэтому при проведении ионной флотации возможно потребуются введение дополнительного пенообразователя.

Таблица 4

Изменения устойчивости объема пены растворов ГБСГ во времени

С _{ГБСГ} , моль/л	Изменение объема пены (V, мл) от концентрации реагента во времени						
	τ, с						
	0	5	10	30	60	90	120
$1,25 \cdot 10^{-3}$	4	3	2	2	2	2	2
$6,25 \cdot 10^{-4}$	4	4	3	2	2	2	2
$3,13 \cdot 10^{-4}$	4	4	3	2	2	2	2
$1,56 \cdot 10^{-4}$	4	4	3	3	2	2	2
$7,80 \cdot 10^{-5}$	3	2	2	2	2	2	2
$3,90 \cdot 10^{-5}$	3	2	2	2	2	2	1

Результаты исследований показали, что свойства ГБСГ (хорошая растворимость в растворах щелочей, устойчивость к щелочному гидролизу, способность понижать поверхностное натяжение на границе жидкость–газ почти в 2,5 раза, устойчивое пенообразование) позволяют использовать данный реагент для концентрирования ионов цветных металлов в процессах ионной флотации.

Список литературы

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

прикладной химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 2005–2010.

2. Ельчищева Ю.Б., Кириевская В.О., Павлов П.Т., Чалова Ю.И. Физико-химические и комплексообразующие свойства ацилсульфонилгидразинов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2016. Т. 7, № 2. С. 92–101.

3. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А., Байгачева Е.В., Алехина Ю.В. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(п-толуол-сульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. № 12. С. 7547–59.

4. Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства

- N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-толуол-сульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, № 3. С. 212–218.
5. Воробьева Н.Е. Ацилсульфонилгидразины – реагенты на осмий: дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1989. 17 с.
 6. Воробьева Н.Е., Животисцев В.П., Павлов П.Т. Экстракционно-фотометрическое определение осмия (VI) N'-(п-толуолсульфонил)гидразидом бензиловой кислоты // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 64, №. 3. С. 467–471.
 7. Веретенникова О.В. Арилсульфогидразиды дизамещенных гликолевых кислот и их производные: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1984. 138 с.
 8. Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю., Сазонова Е.А. Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических карбоновых кислот кондуктометрическим титрованием // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 5. С. 496–499.
 9. Шукин Е.Д., Амелина Е.А., Перцов А.В. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 348 с.
 10. Булатов М. И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа М.: Химия, 1986. 431 с.
 11. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1969. 122 с.
 12. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
 13. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексобразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дис. ...канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
 14. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208 с.
 15. Щербань М.Г. Коллоидная химия: метод. указания к выполнению лабораторных работ. Пермь, 2006. 72 с.
 16. Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации: учеб. пособие. М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. 409 с.
 17. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра, 1973. С. 384.
 18. Елесина В.В., Балабанова С.С., Верецагин А.Л. Получение и изучение устойчивости пен. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та БТИ, 2018. 17 с.
- References**
1. Voronkova, O.A., Chekanova, L.G., Scherban, M.G., Radushev, A.V., Pavlov, P.T., Chernova, G.V. (2012), “Complexation and flotation of non-ferrous metal ions from alkaline solutions with N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl) -hydrazines”, *Journal of Applied Chemistry*, vol. 85, no. 12, pp. 2005-2010. (in Russian).
 2. Yelchischeva, Yu.B., Kirievskaya, V.O., Pavlov, P.T., Chalova Yu.I. (2016), “Physicochemical and complexing properties of acyl-sulfonylhydrazines”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 92–101. (in Russian).
 3. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Baigacheva, E.V., Alekhina, Yu.V. (2011), “Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions with N-acyl-N'-(p-

- toluene-sulfonyl) hydrazines”, *Khimicheskaja tekhnologija*, no. 12, pp. 754–759. (in Russian).
4. Vasiliev, V.S., Yelchishcheva, Yu.B., Pavlov, P.T., Chekanova, L.G. (2019), “Physicochemical properties of N-(2,2-dimethylpropanoyl)-N'- (p-toluenesulfonyl) hydrazine”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 212-218. (in Russian).
 5. Vorobieva, N.E. (1989) Acylsulfonylhydrazines - reagents for osmium, Ph.D. Thesis, Riga, USSR. (in Russian).
 6. Vorobieva N.E., Zhivopistsev V.P., Pavlov P.T. (1989), “Extraction-photometric determination of osmium (VI) N'- (p-toluenesulfonyl) with benzyl acid hydrazide”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 64, no. 3, pp. 467-471. (in Russian).
 7. Veretennikova, O.V. (1984) *Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their derivatives*. Ph.D. Thesis, Perm, USSR. (in Russian).
 8. Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Gusev, V.Yu., Sazonova, E.A. (2000), “Determination of hydrazides and 1,2-diacylhydrazines of aliphatic carboxylic acids by conductometric titration”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol 55, no. 5, pp. 496-499. (in Russian).
 9. Shchukin, E.D., Amelina, E.A., Pertsov, A.V. (1982), *Kolloidnaya khimiya*, Moscow State University Publishing House, Moscow. (in Russian).
 10. Bulatov, M.I., Kalinkin, I.P. (1986), *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis], Chemistry, Moscow. (in Russian).
 11. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. (1969), *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem* [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multi-component systems], Saratov University, Saratov. (in Russian).
 12. Bernstein, I. Ya., Kaminsky, Yu. L. (1986), *Spectrophotometric analysis in organic chemistry*, Chemistry, Leningrad. (in Russian).
 13. Yelchischeva, Yu.B. (2008) Equilibrium in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions, Ph.D. Thesis. Perm, Russia. (in Russian).
 14. Aivazov, B.V. (1973), *Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption*, Higher school, Moscow. (in Russian).
 15. Shcherban, M.G. (2006), *Colloidal chemistry: method. instructions for laboratory work*, Perm University, Perm. (in Russian).
 16. Sorokin, M.M. (2010), *Flotation beneficiation methods. Chemical foundations of flotation: textbook. Allowance*, Ed. House MISIS, Moscow. (in Russian).
 17. Glembotskiy, V.A., Klassen, V.I. (1973), *Flotation*, Nedra, Moscow. (in Russian).
 18. Elesina, V.V., Balabanova, S.S., Vereshchagin, A.L. (2018), *Obtaining and studying the stability of foams*, Publishing house Alt. state tech. University BTI, Biysk. (in Russian).

Об авторах

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

Ксения Сергеевна Горбунова,
студент кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
gorbunovaksusha98@gmail.com

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

About the authors

Yulia B. Elchishcheva ,
Candidate of Chemical Science ,
Associate Professor, Department of Analytical
Chemistry and Expertise,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
analitik1973@mail.ru.

Ksenia S. Gorbunova ,
Student of the Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
614990, Perm, st. Bukirev, 15.
gorbunovaksusha98@gmail.com

Petr T. Pavlov ,
Candidate of Chemical Science ,
Associate Professor, Department of Organic Chemis-
try
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
pavlovpt@mail.ru

Информация для цитирования:

Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-(2-гидроксибензоил)-N'-(p-тозил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 71–81. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-71-81.

Elchishcheva Yu.B., Gorbunova K.S., Pavlov P.T. *Fiziko-khimicheskie svoystva N-(2-gidroksibenzoil)-N'-(p-tozil)gidrazina* [Physico-chemical properties of N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosil)hydrazine] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 1. P. 71–81 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-1-71-81.

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-82-93

В.И. Кичигин, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ СХЕМ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Рассмотрены две тождественные эквивалентные схемы, которые могут использоваться для анализа импедансных данных при изучении кинетики и механизма выделения водорода. Показано, что использование любой из тождественных схем приводит к одним и тем же выводам о механизме реакции выделения водорода, однако отмечается, что возможны случаи, когда одна из тождественных схем является более предпочтительной.

Ключевые слова: тождественные эквивалентные схемы; реакция выделения водорода; механизм

Поступила в редакцию 20.01.2021; после доработки 29.01.2021; принята к публикации 02.02.2021

V.I. Kichigin, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

**ON THE USE OF EQUIVALENT CIRCUITS WITH IDENTICAL IMPEDANCE SPECTRA
IN STUDYING THE KINETICS OF THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION**

Two equivalent circuits are considered that display the same frequency dependence and can be applied to the analysis of impedance data in studying the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction. It is shown that the use of any one of these circuits leads to the same conclusions about the mechanism of hydrogen evolution. However, it is pointed out that there are cases when one of the identical circuits is preferable.

Keywords: equivalent circuits with identical spectra, hydrogen evolution reaction, mechanism

Received 20.01.2021; revised 29.01.2021; accepted 02.02.2021

© Кичигин В.И., Шеин А.Б., 2021



Данная статья распространяется на условиях лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.

При теоретическом анализе импеданса катодной реакции выделения водорода (РВВ) было показано [1], что для электродного импеданса можно предложить четыре электрических аналога. Две эквивалентные схемы из четырех показаны на рис. 1. Другие две схемы имеют подобный вид, но с индуктивностью вместо емкости в фарадеевском импедансе. Поскольку RL -цепочку с положительными R и L можно представить RC -цепочкой с отрицательными R и C [2], достаточно рассмотреть только две эквивалентные схемы (рис. 1). Отметим, что на практике вместо емкости двойного слоя C_{dl} обычно используют элемент постоянной фазы (CPE).

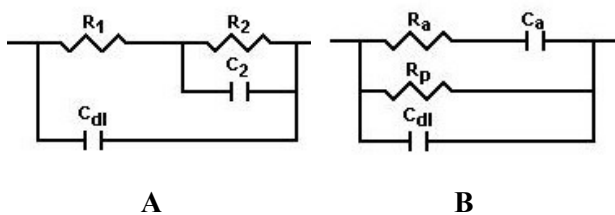


Рис.1. Тожественные эквивалентные схемы

Эквивалентные схемы А и В на рис. 1 являются тождественными [3], то есть такими схемами, которые при определенных соотношениях значений их элементов дают полностью совпадающие спектры импеданса во всем диапазоне частот. Соотношения тождественности для схем А и В имеют вид [3–5]:

$$R_p = R_1 + R_2; R_a = \frac{R_1(R_1 + R_2)}{R_2}; C_a = C_2 \left(\frac{R_2}{R_1 + R_2} \right)^2. \quad (1)$$

Как отмечается в [6], «только параметры схемы А более непосредственным образом связаны с механизмом, хотя другие (тождественные) схемы дают импеданс с точно такой же частотной зависимостью». Вероятно, с этим утверждением связано то, что в зарубежной литературе при изучении РВВ почти всегда используется эквивалентная схема А [7–14], а

схема В не используется. В то же время имеются работы, в которых применялись эквивалентные схемы типа В [15, 16].

В работе [17] предполагается, что качественные и количественные выводы об исследуемом электродном процессе (природа стадий, значения кинетических параметров) не должны зависеть от того, какую модель среди тождественных мы выбираем. Однако некоторые вопросы, связанные с использованием тождественных эквивалентных схем, требуют дополнительного исследования, в том числе с привлечением экспериментальных данных.

Цель данной работы заключается в обсуждении следующих вопросов: обоснованы ли различия в использовании двух эквивалентных схем А и В (рис. 1); возможно ли использование разных тождественных схем для установления механизма РВВ и приводит ли это к одним и тем же выводам относительно механизма процесса.

Результаты и обсуждение

Общие выражения для параметров схем А и В для выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского можно записать следующим образом [17]:

для эквивалентной схемы А:

$$R_1 = -\frac{1}{a_1 + a_2} \quad (2)$$

$$R_2 = -\frac{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}{2(a_1 + a_2)(a_2 b_1 - a_1 b_2)} \quad (3)$$

$$C_2 = q_1 \frac{(a_1 + a_2)^2}{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)} \quad (4)$$

для эквивалентной схемы В:

$$R_p = \frac{b_2 - b_1}{2(a_2 b_1 - a_1 b_2)} \quad (5)$$

$$R_a = \frac{b_2 - b_1}{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)} \quad (6)$$

$$C_a = q_1 \frac{(a_1 - a_2)(b_1 + b_2)}{(b_2 - b_1)^2} \quad (7)$$

Здесь $a_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \eta}\right)_\theta$; $a_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \eta}\right)_\theta$; $b_1 = \left(\frac{\partial i_1}{\partial \theta}\right)_\eta$;
 $b_2 = \left(\frac{\partial i_2}{\partial \theta}\right)_\eta$; i – скорость стадии в единицах

плотности тока, η – перенапряжение, θ – степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом, q_1 – заряд, необходимый для образования монослоя H_{ads} . Индексы 1 и 2 относятся к стадиям Фольмера и Гейровского, соответственно. Знаки в выражениях для сопротивлений зависят от выбора системы знаков для тока (в данном случае за положительный берется катодный ток). Подобные общие выражения элементов фарадеевского импеданса через a_i и b_i , можно записать для механизма Фольмера–Тафеля [17].

Подставляя значения частных производных a_i , b_i , полученные из кинетических уравнений для стадий РВВ, в (2)–(7), получим полные выражения параметров двух эквивалентных схем, применимые при всех потенциалах (перенапряжениях). Пример зависимостей R_p , R_a , C_a от η в полулогарифмических координатах показан на рис. 2 для механизма Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы адсорбции Ленгмюра для H_{ads} . Зависимость $\lg R_p$ от перенапряжения повторяет форму поляризационной кривой. Зависимость $\lg R_a$ от перенапряжения проходит через минимум; нисходящая ветвь кривой отвечает механизму Ia (табл. 1), восходящая ветвь – механизму Ib. Зависимость $\lg C_a$ от перенапряжения проходит через максимум. При потенциале экстремумов на $\lg R_a, \eta$ - и $\lg C_a, \eta$ -кривых поверхность электрода наполовину заполнена адсорбированным водородом.

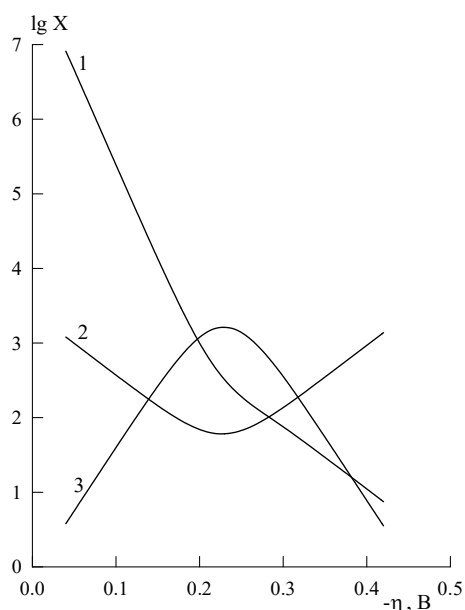


Рис. 2. Зависимости $\lg X$ ($X = R_p, R_a, C_a$) от перенапряжения при $k_1^0 = 10^{-10}$, $k_{-1}^0 = 10^{-6}$, $k_2^0 = 10^{-11}$ (все константы скорости – в моль/(см²·с)), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. 1 – $\lg R_p$; 2 – $\lg R_a$; 3 – $\lg C_a$.
 Сопротивления – в Ом·см², емкость – в мкФ/см²

В определенных интервалах потенциала электрода, в которых можно пренебречь некоторыми константами скорости по сравнению с другими, выражения параметров эквивалентной схемы существенно упрощаются, и можно получить простые критерии механизмов РВВ. В [18] эти критерии были получены для эквивалентной схемы А. В табл. 1 приводятся выражения параметров эквивалентной схемы В для некоторых частных случаев, а в табл. 2 – диагностические критерии для механизмов РВВ при использовании элементов схемы В, подобные критериям, основанным на использовании эквивалентной схемы А [18]. В табл. 1 индекс 3 относится к реакции Тафеля, k_i и k_{-i} – константы скорости стадий в прямом и обратном направлениях соответственно, $\tau = R_a C_a$ – временная константа.

Появление константы скорости k_{-1} в выражениях R_a и C_a для механизма Ib (табл. 1) с не-

обратимыми стадиями Фольмера и Гейровского обусловлено следующим. При упрощении общих выражений R_2 и C_2 для эквивалентной схемы А [18] в предположении $k_i \gg k_{-i}$, $k_1 \gg k_2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ множитель $k_1 k_{-1} - k_2 k_{-2} + (\alpha_1 - \alpha_2) k_1 k_2 - (\alpha_1 - \alpha_2) k_{-1} k_{-2}$ в числителе R_2 принимает вид $k_1 k_{-1}$. При значительных катодных поляризациях константа k_{-1} мала, но не равна нулю, а умножение на возрастающую с $|\eta|$ константу k_1 делает произведение $k_1 k_{-1}$ не пренебрежимо малым. При $\alpha = 0,5$ $k_1 k_{-1} = k_1^0 k_{-1}^0 = \text{const}$ (k_1^0 – значения при $\eta = 0$), а при $\alpha > 0,5$ величина $k_1 k_{-1}$ возрастает с катодной поляризацией. Из выражений для R_2 и C_2 константа скорости k_{-1} попадает в выражения для R_a и C_a в соответствии с (1). Однако для механизма Ib сопротивление R_2 уменьшается при увеличении $|\eta|$

значительно быстрее, чем R_1 [18], и когда отношение R_1/R_2 превысит ~ 100 , почти невозможно заметить вклад R_2 в фарадеевский импеданс, то есть практически $R_2 \rightarrow 0$, а $C_2 \rightarrow \infty$. При таких значениях параметров эквивалентная схема А (а, следовательно, и схема В) упрощается до параллельного соединения C_{dl} и сопротивления переноса заряда, что было отмечено в [6]. При таком упрощении эквивалентной схемы из импедансных данных можно определить только одну константу скорости лимитирующей стадии. В соответствии со сказанным, выражения R_a и C_a для механизма Ib (табл. 1) применимы в ограниченном интервале перенапряжений. Аналогичные выводы можно сделать для механизма Ic.

Таблица 1

Выражения элементов эквивалентной схемы В для некоторых частных случаев

Механизм РВВ	R_p	R_a	C_a	τ
I. Механизм Фольмера–Гейровского				
Иа. Квазиравновесная реакция Фольмера	$\frac{RT}{F^2} \frac{k_{-1}}{2(1+\alpha_2)k_1 k_2}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_1}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{k_1}{k_{-1}}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_{-1}}$
Иб. Необратимые стадии, реакция Гейровского – с.о.с., $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha k_2}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_{-1}}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{k_{-1}}{k_1}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_1}$
Ис. Необратимые стадии, реакция Фольмера – с.о.с., $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha k_1}$	$-\frac{RT}{F^2} \frac{k_2}{k_1 k_{-1}}$	$-\frac{q_1 F}{RT} \frac{k_1 k_{-1}}{k_2^2}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_2}$
Ид. Необратимые стадии, реакция Гейровского – с.о.с., $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha_2 k_2}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{(\alpha_1 - \alpha_2) k_2}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) k_2}{k_1}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_1}$
Ие. Необратимые стадии, реакция Фольмера – с.о.с., $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha_1 k_1}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{(\alpha_2 - \alpha_1) k_1}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) k_1}{k_2}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_2}$
II. Механизм Фольмера – Тафеля				
IIа. Квазиравновесная реакция Фольмера	$\frac{RT}{F^2} \frac{k_{-1}^2}{4k_1^2 k_3}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_1}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{k_1}{k_{-1}}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_{-1}}$
IIб. Реакция Тафеля – с.о.с., область предельного тока	$\frac{RT}{F^2} \frac{k_1}{4\alpha_1 k_3^2}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{2\alpha_1 k_3}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{2\alpha_1 k_3}{k_1}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{k_1}$
IIс. Реакция Фольмера – с.о.с.	$\frac{RT}{F^2} \frac{1}{\alpha_1 k_1}$	$\frac{RT}{F^2} \frac{\sqrt{8k_1 k_3}}{\alpha_1 k_1^2}$	$\frac{q_1 F}{RT} \frac{\alpha_1 k_1}{8k_3}$	$\frac{q_1}{F} \frac{1}{\sqrt{8k_1 k_3}}$

Примечание: с.о.с. – скорость-определяющая стадия

Рассмотрим два примера, для которых импедансные данные ранее уже обрабатывались с использованием эквивалентной схемы А [19]. Значения параметров обеих эквивалентных схем определяли с помощью программы ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Co₂Si-электрод в щелочном растворе. Результаты обработки спектров импеданса Co₂Si в 1 М КОН при ряде катодных потенциалов с использованием схемы А приведены в табл. 3. На основании этих данных в работе [19] были сделаны следующие выводы о механизме РВВ

на силициде кобальта Co₂Si в 1 М КОН. Адсорбция водорода, образующегося при катодной поляризации, подчиняется изотерме Ленгмюра. Выделение водорода происходит по маршруту Фольмера–Гейровского при неравных коэффициентах переноса двух стадий, лимитирующей стадией является реакция Гейровского. При $E < -1,12$ В (н.в.э.) обе стадии становятся необратимыми; на это указывает параллельный ход $\lg R_{1,E}$ - и $\lg R_{2,E}$ -зависимостей в этой области потенциалов.

Таблица 2

Производные от параметров эквивалентной схемы В по перенапряжению (потенциалу)

Механизм РВВ	$\frac{d \lg R_p}{d \eta}$	$\frac{d \lg R_a}{d \eta}$	$\frac{d \lg C_a}{d \eta}$	$\frac{d \lg \tau}{d \eta}$
I. Механизм Фольмера – Гейровского				
Ia. Квазиравновесная реакция Фольмера	$\frac{(1 + \alpha_2)F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$-\frac{F}{2,3RT}$	$-\frac{(1 - \alpha_1)F}{2,3RT}$
Ib. Необратимые стадии, реакция Гейровского – с.о.с., $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{\alpha F}{2,3RT}$	$-\frac{(1 - \alpha)F}{2,3RT}$	$\frac{F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha F}{2,3RT}$
Ic. Необратимые стадии, реакция Фольмера – с.о.с., $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$	$\frac{\alpha F}{2,3RT}$	$-\frac{(1 - \alpha)F}{2,3RT}$ (для $\lg R_a $)	$\frac{F}{2,3RT}$ (для $\lg C_a $)	$\frac{\alpha F}{2,3RT}$
II. Механизм Фольмера – Тафеля				
Id. Необратимые стадии, реакция Гейровского – с.о.с., $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$	$\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$
Ie. Необратимые стадии, реакция Фольмера – с.о.с., $\alpha_1 \neq \alpha_2$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{(\alpha_2 - \alpha_1)F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_2 F}{2,3RT}$
III. Механизм Фольмера – Тафеля				
IIa. Квазиравновесная реакция Фольмера	$\frac{2F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$-\frac{F}{2,3RT}$	$-\frac{(1 - \alpha_1)F}{2,3RT}$
IIb. Реакция Тафеля – с.о.с., область предельного тока	$-\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	0	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$
IIc. Реакция Фольмера – с.о.с.	$\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{3\alpha_1 F}{2 \cdot 2,3RT}$	$-\frac{\alpha_1 F}{2,3RT}$	$\frac{\alpha_1 F}{2 \cdot 2,3RT}$

При использовании эквивалентной схемы В для описания экспериментальных спектров

импеданса были получены результаты, приведенные в табл. 4. Значения R_p , R_a , C_a в табл. 4

совпадают со значениями, рассчитанными по соотношениям тождественности (1) из значений R_1 , R_2 , C_2 в табл. 3. Параметры элемента постоянной фазы (в табл. 3 и 4 не приводятся) одинаковы при использовании схем А и В, так как СРЕ в обеих эквивалентных схемах занимает одинаковое положение относительно фарадеевского импеданса. Точность аппроксимации спектров импеданса двумя схемами, выражаемая величиной статистики χ^2 , одинакова, что и следует ожидать, если при минимизации суммы квадратичных отклонений решения для двух тождественных схем сходятся не в разные локальные минимумы, а в один и тот же глобальный минимум. Средние ошибки определения значений параметров двух схем сопоставимы по величине (табл. 3, 4).

Графически зависимости $\lg X$ ($X = R_p, R_a, C_a$) от потенциала электрода представлены на рис. 3. В целом, как и при использовании схе-

мы А, эти зависимости при $E < -1,12$ В согласуются с механизмом Id (табл. 2). Зависимости $\lg R_p$ и $\lg R_a$ от E примерно параллельны друг другу при $E < -1,12$ В, как и зависимости $\lg R_1$ и $\lg R_2$ от E (схема А); это объясняется тем, что, как следует из (1), $R_a/R_p = R_1/R_2$. Экспериментальное значение $d\lg R_p/dE = 8 \text{ В}^{-1}$ (рис. 3); сравнение с теоретическим значением $d\lg R_p/dE$ (табл. 2) дает $\alpha_2 = 0,47$, что хорошо согласуется с $\alpha_2 = 0,48$ из тафелевского наклона $b = 0,123 \text{ В}$ [19]. Из экспериментального значения $d\lg C_a/dE = 2,5 \text{ В}^{-1}$ при $E < -1,12$ В (рис. 3) следует, что $(\alpha_1 - \alpha_2) = 0,15$, то есть $\alpha_1 = 0,62$. В то же время из величины $R_a/R_p = 2\alpha_2/(\alpha_1 - \alpha_2)$ (см. табл. 1), которая при $E = -1,24$ В составляет 3,0, следует $\alpha_1 = 0,78$. Таким образом, как и при использовании эквивалентной схемы А, имеется заметное различие между значениями α_1 , найденными разными способами. Причины этого различия пока не ясны.

Таблица 3

Значения параметров эквивалентной схемы А для Co_2Si -электрода в 1 М КОН

-E, В (н.в.э.)	R_1 Ом·см ²	R_2 Ом·см ²	C_2 мкФ/см ²	$\chi^2 \cdot 10^4$	Ошибки, %		
					R_1	R_2	C_2
1,0	174,2	481,7	73,6	2,16	4,5	1,5	4,9
1,02	173	312,7	90,0	1,86	4,3	2,2	5,1
1,04	139	181,6	106,3	1,78	4,1	2,9	5,6
1,06	106,4	106,8	112,1	1,81	4,2	3,9	6,5
1,08	76,8	63,2	123,0	1,63	3,9	4,5	6,7
1,1	63,6	30,4	161,3	0,83	3,4	6,4	8,5
1,12	43,4	19,56	147,1	0,95	3,7	7,5	9,7
1,14	30,1	13,54	119,9	0,66	3,4	7,0	8,8
1,16	21,6	8,76	119,3	0,60	3,5	7,9	9,7
1,18	16,6	5,76	125,2	0,61	3,9	10,4	12,6
1,2	11,6	4,35	113,4	0,81	4,6	11,4	14,1
1,22	8,4	3,21	106,4	0,65	4,5	11,1	14,3
1,24	6,12	2,03	105,9	0,43	4,4	12,6	18,4

Значения параметров эквивалентной схемы В для Co_2Si -электрода в 1 М КОН

-E, В (н.в.э.)	R_p Ом·см ²	R_a Ом·см ²	C_a мкФ/см ²	$\chi^2 \cdot 10^4$	Ошибки, %		
					R_p	R_a	C_a
1,0	655,9	235,9	40,15	2,16	0,48	6,1	5,8
1,02	485,7	268,8	37,3	1,86	0,42	6,6	6,3
1,04	320,5	245,3	34,1	1,78	0,39	7,1	6,8
1,06	213,2	212,4	28,1	1,81	0,38	8,2	7,9
1,08	140,0	170,1	25,1	1,63	0,35	8,5	8,1
1,1	94,0	196,3	16,9	0,83	0,42	10,0	9,0
1,12	62,9	139,6	14,2	0,95	0,39	11,4	10,5
1,14	43,7	97,2	11,5	0,66	0,33	10,5	10,1
1,16	30,4	74,8	9,93	0,60	0,32	11,5	11,3
1,18	22,4	64,8	8,27	0,61	0,37	14,5	14,4
1,2	15,9	42,3	8,47	0,81	0,40	16,3	16,6
1,22	11,6	30,46	8,11	0,65	0,39	15,7	16,3
1,24	8,14	24,55	6,57	0,43	0,39	17,1	17,4

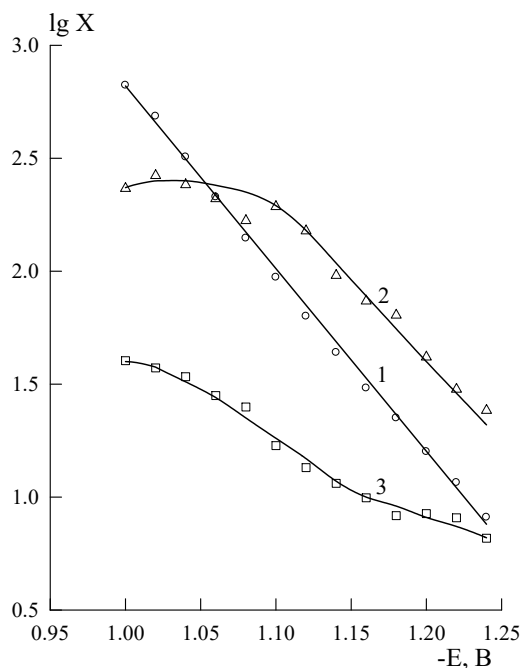


Рис. 3. Зависимости элементов эквивалентной схемы В от потенциала для Co_2Si -электрода в 1 М КОН:

1 – $\lg R_p$, 2 – $\lg R_a$, 3 – $\lg C_a$.

Для величин R_1^0 , R_2^0 , C_2^0 , R_p^0 , R_a^0 , C_a^0 , которые получаются из отрезков, отсекаемых прямолинейными участками $\lg X, E$ -зависимостей на оси ординат при равновесном потенциале водородного электрода (-0,82 В для 1 М КОН), соотношения (1) выполняются недостаточно

хорошо. Поэтому отсутствует количественное совпадение констант скорости стадий k_i^0 , найденных с использованием эквивалентных схем А и В; лучшее согласие наблюдается только для значений k_2^0 скорость-определяющей стадии.

CoSi₂-электрод в щелочном растворе. Для этой системы надежные значения элементов эквивалентной схемы были получены в узком интервале потенциалов – от -0,94 до -1,04 В. Результаты обработки спектров импеданса CoSi_2 в 1 М КОН с использованием схемы А приведены в табл. 5. Зависимости всех трех параметров фарадеевского импеданса – R_1 , R_2 , C_2 – от потенциала в полулогарифмических координатах являются прямолинейными с наклонами $d \lg R_1 / dE = 7,2$, $d \lg R_2 / dE \approx 25$ и $d \lg C_2 / dE \approx -18 \text{ В}^{-1}$ [19], что хорошо согласуется со следующим механизмом РВВ на дисилициде кобальта: адсорбция водорода, образующегося при катодной поляризации, описывается изотермой Ленгмюра; выделение водорода происходит по маршруту Фольмера–Гейровского, лимитирующей стадией является

реакция Гейровского; коэффициенты переноса двух стадий равны друг другу – механизм Ib

(табл. 1). В работе [19] также были оценены значения констант скорости стадий.

Таблица 5

Значения параметров эквивалентной схемы А для CoSi₂-электрода в 1 М КОН

-E, В (н.в.э.)	R ₁ Ом·см ²	R ₂ Ом·см ²	C ₂ мкФ/см ²	χ ² ·10 ⁴	Ошибки, %		
					R ₁	R ₂	C ₂
0,94	2473	5003	4,49	0,20	5,9	2,8	5,1
0,96	1736	2830	8,84	0,35	4,8	2,9	4,5
0,98	1401	1236	17,23	0,63	4,9	5,4	7,8
1,0	1150	424	45,14	0,47	3,1	8,2	12,9
1,02	870	116	168,1	0,33	1,7	12,6	21,6
1,04	597	35,9	303,3	0,31	2,0	32,6	54,6

При использовании эквивалентной схемы В были получены результаты, приведенные в табл. 6. Значения R_p, R_a, C_a в табл. 6 совпадают со значениями, рассчитанными по соотношениям тождественности (1) из значений R₁, R₂, C₂ в табл. 5. Однако, как показывает рис. 4, только зависимость lgR_p от E является прямолинейной с наклоном 10,5 В⁻¹, а на зависимостях lgR_a и lgC_a от E имеется экстремум. На

lgC_a,E-зависимости только две последние точки (при E = -1,02 и -1,04 В) ложатся на теоретическую прямую для механизма Ib, имеющую наклон 17 В⁻¹. Из величины тафелевского наклона (0,105 В [19]) можно получить α = 0,56. При этом теоретическое значение d lgR_a/dE = -(1 - α)F/2,3RT составит -7,5 В⁻¹, что несколько меньше экспериментального наклона d lgR_a/dE = -9 В⁻¹ при E ≤ -0,98 В (рис. 4).

Таблица 6

Значения параметров эквивалентной схемы В для CoSi₂-электрода в 1 М КОН

-E, В (н.в.э.)	R _p Ом·см ²	R _a Ом·см ²	C _a мкФ/см ²	χ ² ·10 ⁴	Ошибки, %		
					R _p	R _a	C _a
0,94	7476	3696	2,0	0,20	0,14	8,8	6,6
0,96	4566	2800	3,4	0,35	0,17	7,8	5,6
0,98	2637	2988	3,79	0,63	0,20	10,3	7,1
1,0	1574	4272	3,27	0,47	0,18	11,4	7,4
1,02	986	7390	2,33	0,33	0,14	14,4	9,3
1,04	633	10555	0,97	0,31	0,16	34,6	22,3

Теоретическое значение d lgR_p/dE = αF/2,3RT = 9,5 В⁻¹ близко к экспериментальному значению 10,5 В⁻¹. Отсутствие экстремума на экспериментальной lgR_p,E-зависимости и наличие максимума на lgC_a,E-кривой для схемы В может быть связано с тем, что в определенном интервале потенциалов, как показывают расчеты (рис. 2), lgR_p,E-зависимость может уже выйти на прямолинейный участок, а

lgC_a,E-зависимость еще нелинейна. Например, на рис. 2 прямолинейный участок на lgR_p,E-зависимости начинается при перенапряжении -0,24 В, а на lgC_a,E-зависимости – только при -0,3 В. Отсутствие прямолинейных зависимостей некоторых параметров эквивалентной схемы от потенциала электрода усложняет интерпретацию результатов. В большей степени этот фактор сказывается при малой величине

интервала E , в котором имеются импедансные данные.

Таким образом, при отсутствии заметного влияния диффузии ни одна из двух тождественных эквивалентных схем (рис. 1) не имеет явных преимуществ перед другой при анализе механизма РВВ. Но иногда возникают ситуации (как в случае с дисилицидом кобальта), когда импедансные данные имеются лишь в нешироком интервале потенциалов электрода и для некоторых элементов эквивалентной схемы B зависимости $\lg X$ от E нелинейны (X – величины элементов схемы). В таких случаях предпочтительным является использование эквивалентной схемы A .

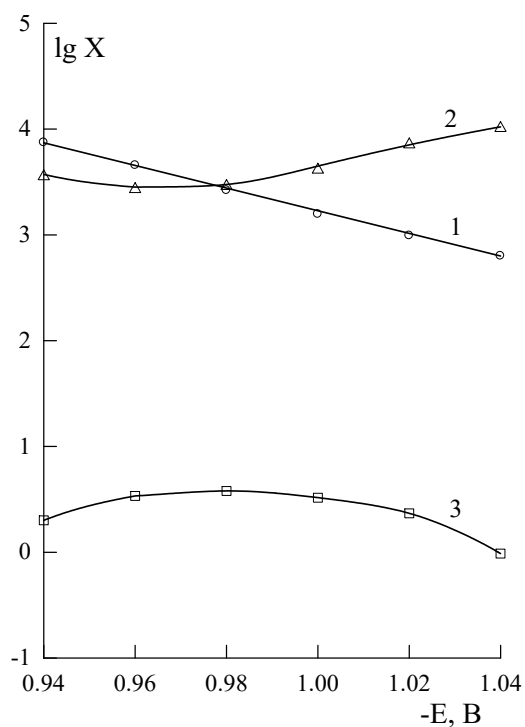


Рис. 4. Зависимости элементов эквивалентной схемы B от потенциала для CoSi_2 -электрода в 1 М КОН. 1 – $\lg R_p$, 2 – $\lg R_a$, 3 – $\lg C_a$.

При наличии ограничений массопереносом можно отметить еще одно преимущество схемы A . Например, при наличии стадии диффузии водорода в металл эквивалентная схема A преобразуется в схему на рис. 5 [6]. Эта схема

наглядно показывает, что емкость C_2 , связанная с адсорбированным водородом, при протекании процесса одновременно разряжается через сопротивление R_2 (удаление $\text{H}_{\text{адс}}$ с поверхности по реакции Гейровского или Тафеля) и через диффузионный импеданс Z_d (удаление части $\text{H}_{\text{адс}}$ с поверхности в объем металлической фазы). Какой-либо модификацией эквивалентной схемы B процесс выделения водорода + абсорбция водорода сложно выразить.

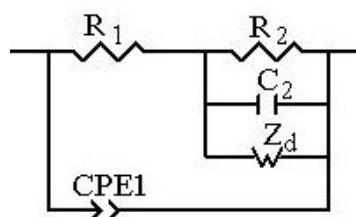


Рис. 5. Эквивалентная схема для РВВ с учетом диффузии водорода в металл

Заключение

Использование любой из тождественных эквивалентных схем (рис. 1) приводит к одним и тем же выводам относительно механизма реакции выделения водорода. Однако в данной работе показано, что в некоторых случаях предпочтительным является использование эквивалентной схемы A .

Список литературы

1. *Harrington D.A., Conway B.E.* AC impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates. I. Kinetic theory // *Electrochimica Acta*. 1987. Vol. 32, № 12. P. 1703–1712.
2. *Lasia A.* Impedance spectroscopy applied to the study of electrocatalytic processes // *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 2018. P. 241–263.

3. Новосельский И.М., Гудина Н.Н., Фетисов Ю.И. О тождественных эквивалентных схемах замещения импеданса // Электрохимия. 1972. Т.8, № 4. С. 565–567.
4. Buteau S., Dahn D.C., Dahn J.R. Explicit conversion between different equivalent circuit models for electrochemical impedance analysis of lithium-ion cells // Journal of The Electrochemical Society. 2018. V. 165, № 2. P. A228–A234.
5. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 36. P. 19484–19518.
6. Lasia A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Springer Science + Business Media. New York, 2014.
7. Lasia A., Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1990. Vol. 294. P. 123–141.
8. Jakšić J.M., Vojnović M.V., Krstajić N.V. Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni–Mo alloy electrodes // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45. P. 4151–4158.
9. Krstajić N., Popović M., Grgur B., et al. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution. Part I. The mechanism // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2001. Vol. 512. P. 16–26.
10. Rosalbino F., Borzone G., Angelini E., Raggio R. Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys // Electrochimica Acta. 2003. Vol. 48. P. 3939–3944.
11. Birry L., Lasia A. Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel–molybdenum electrodes // Journal of Applied Electrochemistry. 2004. Vol. 34. P. 735–749.
12. Elezović N.R., Jović V.D., Krstajić N.V. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe–Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. P. 5594–5601.
13. Crețu R., Kellenberger A., Vaszilcsin N. Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. P. 11685–11694.
14. Franceschini E.A., Lacconi G.I., Corti H.R. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel modified by spontaneous Ru deposition: A rotating disk electrode and impedance spectroscopy approach // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, № 5. P. 3326–3338.
15. Батраков В.В., Иофа З.А. Измерение импеданса железного электрода с помощью переменного тока // Электрохимия. 1965. Т.1, № 2. С. 123–129.
16. Шавкунов С.П., Шерстобитова И.Н., Кузнецов В.В. Реакция электрохимического выделения водорода на железе в растворах КОН. Импеданс Fe-электрода при различных значениях pH и температуры // Электрохимия. 1983. Т.19, № 5. С. 706–709.
17. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь, 2009.
18. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
19. Kichigin V.I., Shein A.B. Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 164. P. 260–266.

References

1. Harrington, D.A. and Conway, B.E. (1987), "AC impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates. I. Kinetic theory", *Electrochimica Acta*, vol. 32, no 12. pp. 1703–1712.
2. Lasia, A. (2018), "Impedance spectroscopy applied to the study of electrocatalytic processes", *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, pp. 241–263.
3. Novoselsky, I.M., Gudina, N.N., and Fetisov, Yu.I. (1972), "On equivalent circuits with identical impedance spectra", *Electrochemistry*, vol. 8, no 4, pp. 565–567. (In Russ.)
4. Buteau, S., Dahn, D.C., and Dahn, J.R. (2018), "Explicit conversion between different equivalent circuit models for electrochemical impedance analysis of lithium-ion cells", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no 2, pp. A228–A234.
5. Lasia, A. (2019), "Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no 36, pp. 19484–19518.
6. Lasia, A. (2014), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, New York, Springer Science + Business Media.
7. Lasia, A. and Rami, A. (1990), "Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 294, pp. 123–141.
8. Jakšić, J.M., Vojnović, M.V., and Krstajić, N.V. (2000), "Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni–Mo alloy electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 4151–4158.
9. Krstajić, N., Popović, M., Grgur, B., Vojnović, M., and Šepa, D. (2001), "On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution. Part I. The mechanism", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 512, pp. 16–26.
10. Rosalbino, F., Borzone, G., Angelini, E., and Raggio, R. (2003), "Hydrogen evolution reaction on Ni- RE (RE = rare earth) crystalline alloys", *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 3939–3944.
11. Birry, L. and Lasia, A. (2004), "Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel–molybdenum electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, pp. 735–749.
12. Elezović, N.R., Jović, V.D., and Krstajić, N.V. (2005), "Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Fe–Mo film deposited on mild steel support in alkaline solution", *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 5594–5601.
13. Crețu, R., Kellenberger, A., and Vaszilcsin, N. (2013), "Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 11685–11694.
14. Franceschini, E.A., Lacconi, G.I., and Corti, H.R. (2016), "Kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel modified by spontaneous Ru deposition: A rotating disk electrode and impedance spectroscopy approach", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no 5, pp. 3326–3338.
15. Batrakov, V.V. and Iofa, Z.A. (1965), "Measurement of the impedance of an iron electrode using alternating current", *Electrochemistry*, vol. 1, no 2, pp. 123–129. (In Russ.)
16. Shavkunov, S.P., Sherstobitova, I.N., and Kuznetsov, V.V. (1983), "The reaction of electrochemical hydrogen evolution on iron in KOH solutions. Impedance of a Fe electrode at

- different values of pH and temperature”, *Electrochemistry*, vol.19, no 5, pp. 706–709. (In Russ.)
17. Kichigin, V.I., Sherstobitova, I.N., and Shein, A.B. (2009), *Impedans elektrokhimicheskikh i korrozionnykh sistem* [Impedance of electrochemical and corrosion systems], Perm State University, Perm. (In Russ.)
18. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2014), “Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, vol. 138, pp. 325–333.
19. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2015), “Kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on cobalt silicides in alkaline solutions”, *Electrochimica Acta*, vol. 164, pp. 260–266.

Об авторах

Владимир Иванович Кичигин,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник кафедры физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kichigin@psu.ru

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

About the authors

Vladimir I. Kichigin,
Candidate of Chemical Science, senior re-
searcher of the Department of Physical
chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia
kichigin@psu.ru

Anatolii B. Shein
Doctor of Chemical Science, professor,
Head of the Department of Physical chemis-
try,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia
ashein@psu.ru

Информация для цитирования:

Кичигин В.И., Шеин А.Б. Об использовании тождественных эквивалентных схем при изучении кинетики реакции выделения водорода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 1. С. 82–93. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-1-82-93.

Kichigin V.I., Shein A.B. *Ob ispolzovanii tozhdestvennykh ekvivalentnykh skhem pri izuchenii kinetiki reaksii vydeleniia vodoroda* [On the use of equivalent circuits with identical impedance spectra in studying the kinetics of the hydrogen evolution reaction] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 1. P. 82–93 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-1-82-93.

Правила оформления и предоставления рукописей статей в журнал «Вестник Пермского университета. Серия «Химия»

Общие положения

Научный журнал «Вестник Пермского университета. Серия «Химия» публикует результаты оригинальных исследований и научные обзоры по основным направлениям химии на русском и английском языках, в том числе по:

- физико-химическому анализу водно-органических и водно-солевых систем;
- физико-химическим основам получения новых материалов;
- направленному синтезу синтез органических соединений, обладающих различными свойствами;
- процессам комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами и применению комплексных соединений в процессах разделения и концентрирования;
- электрохимическим процессам и процессам защиты от коррозии.

Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, в том числе на других языках, к рассмотрению не принимаются. Все поступающие рукописи проходят обязательную проверку на плагиат в системе «Антиплагиат». Статьи, оформленные с нарушением правил, возвращаются авторам без рассмотрения по существу.

Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются одностороннему слепому рецензированию. При подаче статьи просим указать трех потенциальных рецензентов (Фамилию, Имя, Отчество, ученую степень, ученое звание, электронную почту). Окончательный выбор рецензентов остается за редакцией. Рекомендуемые рецензенты и автор статьи не должны работать в одной организации и иметь совместных научных работ. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала на основании представленных рецензий, и ее решение является окончательным. О приеме или отклонении статьи редакция извещает автора по электронной почте.

После набора статья направляется авторам по электронной почте на корректуру и должна быть выслана в редакцию в указанный в письме срок. В авторской корректуре допускается исправления ошибок и незначительные изменения в тексте, таблицах и подрисуночных подписях. В случае невозвращения статьи после корректуры или отсутствия ответа от автора редакция принимает решение о публикации статьи самостоятельно.

После опубликования авторам по электронной почте высылается электронный отпечаток статьи. Оглавления выпусков журнала, а также опубликованные статьи в открытом доступе размещены на сайте журнала <http://press.psu.ru>.

Представление рукописей

Рукописи статей представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала <http://press.psu.ru> или по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования; лицензионный договор, подписанный всеми авторами; список трех потенциальных рецензентов. Образец договора размещен на сайте <http://press.psu.ru> в разделе «Вестник Пермского университета. Серия Химия – Отправить статью», а также может быть запрошен по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. Статья не может быть принята к печати, пока авторы не представили указанных документов.

Отправка статьи на доработку и возвращение исправленного варианта осуществляется посредством электронной системы на сайте <http://press.psu.ru> или электронной почты.

Правила оформления статьи

Рукопись должна быть набрана на компьютере в текстовом редакторе Microsoft Office Word. Размер страницы – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см, колонтитулы должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт. Основной текст статьи набирается шрифтом Times New Roman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полutorный. Перенос слов – автоматический, слова разделяются одним пробелом. Абзацный отступ – 0,5 см. Не следует использовать клавишу Tab для форматирования текста, клавиша Enter используется только для создания нового абзаца.

При подготовке рукописи желательно использовать стилевой шаблон, который доступен на сайте <http://press.psu.ru> и направляется авторам по запросу на электронную почту chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru.

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. Пробел ставится между инициалами и фамилией, цифрой и размерностью кроме градусов, процентов и промилле, знаком номера или параграфа и числом, в ссылках на рисунки и таблицы (рис. 1, табл. 1). Пробел не ставится между кавычками или скобками и заключенными в них словами, числом и буквой в обозначениях (рис. 1а). Точка ставится после сносок (в том числе в таблицах), примечаний к таблице, подписей к рисункам, сокращений, кроме подстрочных индексов, соответствующих одному слову. Точка не ставится: после УДК, названий статьи, таблиц и рисунков,

фамилий авторов, адресов, заголовков и подзаголовков, размерностей. Следует избегать смешанного употребления русских и латинских индексов. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

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.

Математические формулы набираются в редакторе Microsoft Equation версии 3.0 или ниже. Если формула набирается на отдельной строке, то она форматируется по центру.

Формулы и схемы химических реакций нумеруются только в случае их упоминания в тексте. Структурные формулы химических соединений и схемы химических реакций должны быть выполнены с помощью редактора химических формул ChemDraw (стиль ACS, шрифт Times New Roman, кегль – 11, масштабирование – 100 %).

Таблицы и рисунки подлежат нумерации в случае, если их больше одного. Текст должен содержать ссылки на все таблицы и рисунки. Дублирование данных в таблицах, рисунках и тексте недопустимо.

Таблицы должны быть оформлены с применением табличной разметки, иметь порядковые номера, названия, и вставлены непосредственно в текст статьи. Сокращения, структурные формулы и рисунки в таблицах не допускаются. Названия таблиц набираются прямым полужирным шрифтом, кегль (размер шрифта) – 10 пт и форматируются по центру. Вставка таблиц без названий не допускается.

Рисунки должны быть выполнены на компьютере и вставлены непосредственно в текст статьи. Фотографии и растровая графика должна быть представлена в формате TIFF, JPEG или PNG, векторная графика – в формате EPS. Рекомендуемое разрешение – не ниже 300 dpi. Использование импортированных объектов Microsoft Office Excel, Sigma Plot и других программ не допускается. Рекомендуется, чтобы размер рисунка в рукописи позволял его воспроизведение без масштабирования 7,0–7,5 см (на одну колонку), либо 16–17 см (на две колонки). При наличии нескольких частей одной иллюстрации они должны располагаться последовательно и иметь общую подпись. Внутри файла не следует группировать рисунки каким-либо способом.

Журнал является черно-белым изданием, поэтому представление цветных рисунков не допускается. Малоинформативные рисунки и микрофотографии, которые могут быть описаны в тексте, не публикуются. ИК-, ЯМР-спектры и ТГ-кривые публикуются только в тех случаях, когда они необходимы для выявления особенностей строения или поведения соединений и смесей. Количество рисунков и таблиц должно соотноситься с объемом рукописи. В процессе рецензирования и подготовки статьи к печати количество рисунков может быть изменено.

Подрисуночные подписи набираются прямым светлым шрифтом, кегль (размер шрифта) – 10 пт и форматируются по центру. Вставка рисунков без подрисуночных подписей не допускается.

Структура рукописи

Первая страница рукописи оформляется следующим образом:

- Индекс Универсальной десятичной классификации (УДК).
- Авторы (инициалы перед фамилией), фамилии иностранных авторов пишутся на языке оригинала, для языков с нелатинским шрифтом приводится англоязычная транскрипция.
- Полное наименование учреждений, где работают авторы. Указываются традиционные названия учебных учреждений и академических институтов без формы принадлежности. После наименования организации указывается город и страна.
- Название статьи. Следует исключить использование в названии аббревиатур, математических и специальных символов.
- Аннотация объемом 100–150 слов должна содержать сжатое описание основных результатов исследования и путей их достижения и новизну исследования. Использование аббревиатур и специальных символов не допускается.

– Ключевые слова (от 3 до 6) характеризующие тематику статьи и не повторяющие ее название.

Далее приводятся все указанные данные на английском языке.

Основное содержание статьи рекомендуется систематизировать. Рекомендуется использовать подзаголовки: Введение, Теоретический анализ, Объекты и методы, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение.

Если исследование выполнено при финансовой поддержке какой-либо организации или спонсоров необходимо добавить раздел «*Финансирование*», где указать полное наименование организации, при финансовой поддержке которой выполнена работа, и номер гранта (договора).

Информацию о помощи в выполнении исследования, в том числе участие в обсуждении, благодарности коллегам, информацию об использовании уникального оборудования и оборудования центров коллективного пользования следует отразить под заголовком «*Благодарности*».

Обязательным является раздел «*Конфликт интересов*», где авторы заявляют о наличии или отсутствии конфликта интересов в любой сфере, связанной с темой статьи.

Если исследования проводились на животных или с участием людей, то необходимо обязательно добавить раздел «Соблюдение этических норм», где указать: «Все исследования с участием животных соответствовали этическим стандартам учреждения, нормативным актам РФ и международных организаций» или «Все исследования, выполненные с участием людей, соответствуют этическим стандартам национального комитета по исследовательской этике и Хельсинкской декларации 1964 года и ее последующим изменениям или сопоставимым нормам этики. От каждого из включенных в исследование участников было получено информированное добровольное согласие».

После списка литературы и references 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.

Оформление списка литературы

В соответствии с требованиями баз цитирования в конце рукописи необходимо приводить два списка – «Список литературы» и «References», которые располагаются последовательно один за другим под соответствующими заголовками.

Рекомендуемое количество цитируемых работ – не менее 20. Обязательно следует цитировать литературу, изданную в последние десять лет, а также избегать чрезмерного самоцитирования.

В списке литературы приводятся только опубликованные материалы, включая электронные издания. Ссылки на диссертации и авторефераты не рекомендуются, их следует заменить на опубликованные работы автора. Следует по возможности избегать цитирования малодоступных источников – сборников трудов конференций, депонированных рукописей и т.п. Источники в списке литературы располагают в порядке цитирования, в тексте рукописи указывается номер источника в квадратных скобках, например, [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

Источники в списке литературы оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008. В References указываются те же источники, что и в списке литературы и оформляются в соответствии со стандартом Harvard. Подробный образец оформления доступен на сайте ПГНИУ (psu.ru) в разделе Наука – Научные журналы – Методические материалы, а также на сайте журнала (press.psu.ru) в разделе Отправка статей.

При подготовке References следует учитывать правила:

– Если цитируемая работа написана на языке, использующем романский алфавит (английский, немецкий, итальянский и т.п.), то ссылку следует привести на оригинальном языке. Если цитируемая работа написана не на латинице (кириллица, иероглифы и т.п.), то необходимо привести официальный перевод или самостоятельный перевод (парафраз) на английский язык.

– Если у цитируемой работы существует официальный англоязычный вариант названия, то следует указать его. Если официального перевода нет или найти его не удастся, то необходимо привести самостоятельный перевод, в этом случае сначала приводится транслитерация, а затем в квадратных скобках парафраз.

– Если у журнала существует официальный англоязычный вариант названия или переводная версия, то следует указать его. Если официального перевода нет, то необходимо привести транслитерацию названия.

– При подготовке ссылки следует указывать перевод на английский язык места издания и транслитерацию названия издательства.

– Если цитируемая работа не англоязычная, то есть требовался перевод или транслитерация названия, то в конце ссылки необходимо указать идентификатор языка первоисточника, например (in Russian), (in German) и т.п.

– Во всех случаях при транслитерации рекомендуется использовать стандарт BSI (British Standard Institute, UK).

Примеры оформления Списка литературы и References

1. Статья на английском языке в англоязычном журнале

Murakami Y., Hiraiwa K., Sasaki Y., Fujiwara I., Tagashira S. Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA // *Analytical sciences*. 2007. V. 23, №. 9. P. 1147–1149.

Murakami, Y., Hiraiwa, K., Sasaki, Y., Fujiwara, I., and Tagashira, S. (2007) “Surfactant gel adsorption of platinum (II), (IV) and palladium (II) as chloro-complexes and kinetic separation of palladium from platinum using EDTA”, *Analytical sciences*, vol. 23, no. 9, pp. 1147–1149.

2. Статья на немецком языке, опубликованная в немецкоязычном журнале

Hofmeister F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze // *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*. 1988. V. 24. P. 247–260.

Hofmeister, F. (1888) “Zur Lehre von der Wirkung der Salze”, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, vol. 24, pp. 247–260 (in German).

3. Статья в русскоязычном журнале, имеющем переводную версию на английском языке или статья на русском языке, имеющая официальный перевод названия, опубликованная в журнале, имеющем официальное англоязычное название (можно найти на сайте журнала или в базах данных):

Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С. Высаливание бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия солями аммония как основа разработки процессов мицеллярной экстракции // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, № 11. С. 1918–1923.

Elokhov, A.M., Lesnov, A.E. and Kudryashova, O.S. (2015), "Salting out of potassium bis (alkylpolyoxyethylene) phosphate with ammonium salts as the base of micellar extraction processes development", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 85, no. 11, pp. 2657–2662 (in Russian).

4. Статья на русском языке, не имеющая официального перевода названия, опубликованная в журнале, не имеющем официальное англоязычное название:

Горденчук А.Д., Елохов А.М., Кудряшова О.С. Влияние ряда параметров на процесс кристаллизации формиата кальция // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, № 22. С. 9–12.

Gordenchuk, A.D., Elokhov, A.M. and Kudryashova, O.S. (2017) Vliyaniye ryada parametrov na protsess kristallizatsii formiata kal'tsiya [Influence of a number of parameters on the crystallization of calcium formate], *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta*, vol. 20, no. 22, pp. 9–12 (in Russian).

5. Книги, монографии с авторами

Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 240 с.

Nikurashina, N.I. and Mertslyn, R.V. (1969) *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem* [The method of sections. Application to the study of his state multi-phase multicomponent systems], Saratov University, Saratov (in Russian).

6. Книги без авторов под общей редакцией

Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: Фирма Кламель, 2002. 715 с.

Pletnev, M.Yu. (ed.) (2002) *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva i kompozitsii. Spravochnik* [Surfactants and compositions. Handbook], Firma Klavel, Moscow (in Russian).

7. Главы в книге

Yamini Y., Feizi N., Moradi M. Surfactant-Based Extraction Systems // *Liquid-Phase Extraction* / Poole C.F., editor. Elsevier, 2020. P. 209–239.

Yamini, Y., Feizi, N. and Moradi, M. (2020) Surfactant-Based Extraction Systems. In: Poole, C.F. (ed.) *Liquid-Phase Extraction*, Elsevier, pp. 209–239.

8. Патенты

Состав для предотвращения наледи на дорогах: патент 2127293 Российская Федерация / Дубиновский М.З., Войтович В.А., Мухина Е.В., Исаков А.Е.; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью "Ассоциация Легхим". – № 98101338/04; заявл. 20.01.1998; опубл. 10.03.1999, бюл. 25. – 5 с.

Dubinovsky, M.Z., Voitovich, V.A., Mukhina, E.V. and Isakov, A.E. (1999) *Sostav dlya predotvrashcheniya naledi na dorogakh* [Composition for the prevention of ice on roads], Russia, RU, Pat. 2127293 (in Russian).

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 11 (2021)

Выпуск 1

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

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) 239-67-08;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать

. Выход в свет 31.03.2021

Формат 60x84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 11,39. Тираж 500 экз. Заказ 43



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

Распространяется бесплатно