

Учредитель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «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 Гыманович, 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

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

Шейн 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. Strel'nikov, 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. Shklyaev, 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.

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 ПИ № ФС 77-66772, Aug. 08. 2016.

СОДЕРЖАНИЕ

Горбунова М.Н., Кондрашова Н.Б., Устинов А.Ю. Биоцидные нанокпозиционные материалы на основе оксида цинка	69
Ельчищева Ю.Б., Лахтина Н.С., Павлов П.Т. Спектрофотометрическое определение ионов Co(II) с N-(2-гидроксибензоил)-N'-(<i>n</i> -тозил)-гидразином в аммиачных средах	78
Афзалетдинова Н.Г. Исследование экстракции висмута (III) производным 1,2,4-триазола из солянокислых растворов	88
Горбунова М.Н., Мальцев А.А. Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой	99
Ельчищева Ю.Б., Уланова С.И., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-бензоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина	107

CONTENTS

Marina N. Gorbunova, Natalya B. Kondrashova, Andrey Yu. Ustinov Biocide nanocomposite materials on the basis of zinc oxide	69
Yulia B. Elchishcheva, Natalya S. Lakhtina, Petr T. Pavlov Spectrophotometric determination of Co(II) with N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine in ammonia medium	79
Nasima G. Afzaletdinova Research extraction of bismuth (III) by the derivative of 1,2,4-triazole from hydrochloric acid solutions	89
Marina N. Gorbunova, Aleksandr A. Maltsev Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylic acid	99
Yuliya B. Elchishcheva, Sofiya I. Ulanova, Petr T. Pavlov Physico-chemical properties of N-benzoyl-N'-(phenylsulfonil) hydrazine	107

Научная статья

УДК 541.64+542.952

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-69-77>**Биоцидные нанокпозиционные материалы на основе оксида цинка****Марина Николаевна Горбунова^{1,2}, Наталья Борисовна Кондрашева², Андрей Юрьевич Устинов¹**¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия²«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Аннотация. Целью настоящей работы является синтез композиционных материалов на основе высокодисперсного оксида цинка и исследование влияния условий синтеза на их состав и структуру. Высокодисперсный оксид цинка был получен путем термического разложения продуктов взаимодействия хлорида цинка с карбонатом аммония. Нанокпозиционные материалы на основе оксида цинка, модифицированные серебром, были синтезированы путем химического и фотохимического восстановления соли серебра в матрице оксида цинка. Показано, что в случае химического восстановления получены нанокпозиционные материалы Ag/ZnO со средним размером частиц серебра 22 нм. При использовании фотохимического метода восстановления ионов серебра отмечено влияние соотношения компонентов на морфологию образцов: при соотношении ZnO:AgNO₃:NaCl = 1:0,5:0,5 наблюдается образование нанокпозиционных материалов Ag/AgCl/ZnO, при увеличении содержания соли серебра образования наночастиц серебра не наблюдается, и образуются нанокпозиционные материалы AgCl/ZnO. Показана высокая бактерицидная активность Ag/ZnO.

Ключевые слова: наночастицы серебра; оксид цинка; бактерициды.

Для цитирования: Горбунова М.Н., Кондрашева Н.Б., Устинов А.Ю. Биоцидные нанокпозиционные материалы на основе оксида цинка // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 69–77. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-69-77>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-69-77>**Biocide nanocomposite materials on the basis of zinc oxide****Marina N. Gorbunova^{1,2}, Natalya B. Kondrashova², Andrey Yu. Ustinov¹**¹Perm State University, Perm, Russia²Institute of Technical Chemistry UB RAS (branch of PFRC UB RAS), Perm, Russia

Abstract. The aim of this work is the synthesis of composite materials based on highly dispersed zinc oxide and the study of the effect of synthesis conditions on their composition and structure. Finely dispersed zinc oxide was prepared by a thermal decomposition of products of ZnCl₂ and (NH₄)₂CO₃ interaction. ZnO nanocomposite materials modified by silver were synthesized by chemical and photochemical reduction of silver salts in a zinc oxide matrix. It is shown that, in the case of chemical reduction, Ag/ZnO nanocomposites with an average silver particle size of 22 nm are obtained. When using the photochemical method of reduction of silver ions, the effect of the ratio of components on the morphology of the samples was noted: at a ratio of ZnO:AgNO₃:NaCl = 1:0,5:0,5, the formation of Ag/AgCl/ZnO nanocomposites is observed, with an increase in the silver salt content, the formation of silver nanoparticles is not observed, and AgCl/ZnO nanocomposites are formed. The high bactericidal activity of Ag/ZnO was shown.

Key words: silver nanoparticles; zinc oxide; bactericides.

For citation: Gorbunova, M.N., Kondrashova, N.B. and Ustinov A.Yu (2022) “Biocide nanocomposite materials on the basis of zinc oxide”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 69–77. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-69-77>.



Интерес к получению наночастиц серебра обусловлен присущими этому материалу свойствами: наибольшей интенсивностью полосы поверхностного плазмонного резонанса, наибольшим коэффициентом экстинкции, по сравнению с частицами такого же размера из других материалов, явлением гигантского комбинационного рассеяния света, характерными особенностями люминесценции и оптических свойств приповерхностного слоя веществ вблизи наночастиц серебра [1, 2]. В последние годы возрастает интерес к изучению бактерицидных свойств коллоидных растворов (наночастиц) серебра [3–11]. Наночастицы серебра размером до 10 нм могут адсорбироваться не только на клеточной мембране, но и проникать внутрь бактерий [8].

Одним из перспективных материалов, который может быть использован в качестве матрицы, содержащей серебро, является оксид цинка. Известно, что оксид цинка широко применяется в качестве катализатора отверждения при производстве полимерных, в том числе, резинотехнических изделий, стекла, керамики, лакокрасочных продуктов; используется в медицине, в частности, в стоматологии – в составе зубных паст и цемента, в дерматологии и косметологии – в составе терапевтических мазей и кремов. В связи с тем, что физико-химические свойства порошковых материалов, их каталитическая, сорбционная и противомикробная активность во многом определяются площадью поверхности и размерами частиц, а промышленно выпускаемый оксид цинка имеет удельную поверхность $\sim 8 \text{ м}^2/\text{г}$, были проведены работы, направленные на получение оксида цинка и композитов на его основе с улучшенными текстурными характеристиками.

Целью нашего исследования является получение нанокomпозиционных материалов на основе оксида цинка, изучение влияния условий синтеза на состав, структуру и свойства материалов.

Экспериментальная часть

Хлорид цинка, аммония карбонат («Вектон», Россия), боргидрид натрия и нитрат серебра высокой степени чистоты (Sigma-Aldrich), хлорид натрия (NaCl) («Реахим», Россия) и изопропанол (ЗАО «Завод синтетического спирта», Россия) использовали без дополнительной очистки.

Оксид цинка получали следующим образом. Хлорид цинка растворяли в рассчитанном количестве дистиллированной воды при перемешивании с помощью магнитной мешалки, добавляли приготовленный заранее раствор карбоната аммония, выдерживая соотношения (моль): $[\text{Zn}]/[\text{CO}_3] = 1/1$, $[\text{Zn}]/[\text{H}_2\text{O}] = 1/100$. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 60°C , помещали в фарфоровый тигель и прокаливали в муфельном шкафу при температуре 300°C в течение 1,5 часов.

Синтез нанокomпозитов восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия проводили следующим образом. Сначала 0,81 г оксида цинка диспергировали в 25 мл дистиллированной воды в течение 1 часа. Затем добавляли 1,7 г нитрата серебра (в виде 10 %-ного водного раствора) и реакционную смесь перемешивали в течение двух часов при комнатной температуре. После этого по каплям добавляли 0,38 г боргидрида натрия при постоянном интенсивном перемешивании, и реакционный раствор перемешивали в течение десяти часов при ком-

натной температуре. Наноконпозиты выделяли методом осаждения. Очищенные наноконпозиты высушивали в вакууме при 50°C до достижения постоянной массы.

Синтез наноконпозитов фотохимическим методом проводили следующим образом. Сначала 0,81 г оксида цинка диспергировали в 25 мл дистиллированной воды в течение 1 ч. Затем добавляли соответствующее количество нитрата серебра (в виде 10 %-ного водного раствора) и реакционную смесь перемешивали в течение 10 часов при комнатной температуре. Использовали пять различных мольных соотношений ZnO, AgNO₃ и NaCl (табл. 1). После этого добавляли хлорид натрия (в виде 20%-ного водного раствора) – и реакционную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре. Далее проводили восстановление серебра в матрице оксида цинка фотохимическим методом (люминесцентная лампа, 78 Вт, базовая линия спектра 365 нм) при непрерывном перемешивании в течение 5 часов (скорость перемешивания – 500 об/мин). Наноконпозиты выделяли методом осаждения. Очищенные наноконпозиты высушивали в вакууме при 50°C до достижения постоянного веса.

Таблица 1

Мольные соотношения ZnO, AgNO₃ и NaCl, используемые в работе

	ZnO	AgNO ₃	NaCl
1	1	0,5	0,5
2	1	1	1
3	1	1	2
4	1	2	2
5	1	2	3
6	1	3	3

Текстурные параметры образцов определяли сорбцией азота при 77 К на приборе ASAP 2020

(Micrometrics, США) после дегазации материала в вакууме при 623 К в течение 3 ч.

Удельную поверхность образцов (S) рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (метод БЭТ). Общий объем пор (V_{tot}) рассчитывали по количеству адсорбированного азота при относительном давлении p/p₀ ≈ 0,99. Средние значения диаметра пор (D) были получены путем применения метода ВЖН и использования десорбционной ветви изотермы N₂.

Структуру полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с использованием CuKα-излучения (k = 1,54062 Å). Сканирование проводилось в угловом интервале 2θ = 1,4°–10° и 10°–80° с шагом 0,01°–0,005°, время накопления сигнала составило 1,5–2 с. Идентификацию спектров проводили с использованием картотеки JSPDS. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Селякова–Шеррера:

$$D = K\lambda/(\beta\cos\Theta),$$

где K = 0.89; λ = 1.54056 Å; β – полуширина рефлекса (100), рад.; Θ – дифракционный угол рефлекса.

Морфологические вариации ZnO, Ag/ZnO и Ag/AgCl/ZnO изучали на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Mini-SEMHR-3000 (Evex, США) с энергией 30 кэВ, образцы были покрыты золотом.

Концентрации Ag определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 («Thermo Fisher Scientific», США). Полученный уровень серебра был выражен в миллиграммах на литр.

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на приборе TGA/DSC1 фирмы Mettler Toledo в воздушной среде при ско-

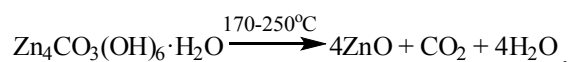
рости нагрева 10°C/мин.

Обеззараживание воды проводили в статических условиях. Питьевую воду хранили в течение двух дней при температуре 25°C. К образцам ZnO или Ag/ZnO добавляли 100 мл подготовленной воды, выдерживали в течение суток при комнатной температуре и оценивали количество колониеобразующих единиц (КОЕ) [12].

Результаты и обсуждение

Оксид цинка был получен термическим разложением продуктов взаимодействия хлорида цинка с карбонатом аммония при температуре ~ 300°C. Температура разложения была определена из данных термогравиметрического (ТГА)

анализа (рис.1). Термолиз соединения после удаления адсорбированной воды (до 100°C) протекает одностадийно. Эндотермический эффект при температуре ~ 250°C на кривых ДСК образцов соответствует разложению моногидрата карбоната гидроксоцинка по уравнению:



Методом РФА было подтверждено, что в данном исследовании основным продуктом взаимодействия хлорида цинка с карбонатом аммония является гидрат гидроксокарбоната цинка $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис.2), после прокалывания последнего на дифрактограмме идентифицируется фаза цинкита.

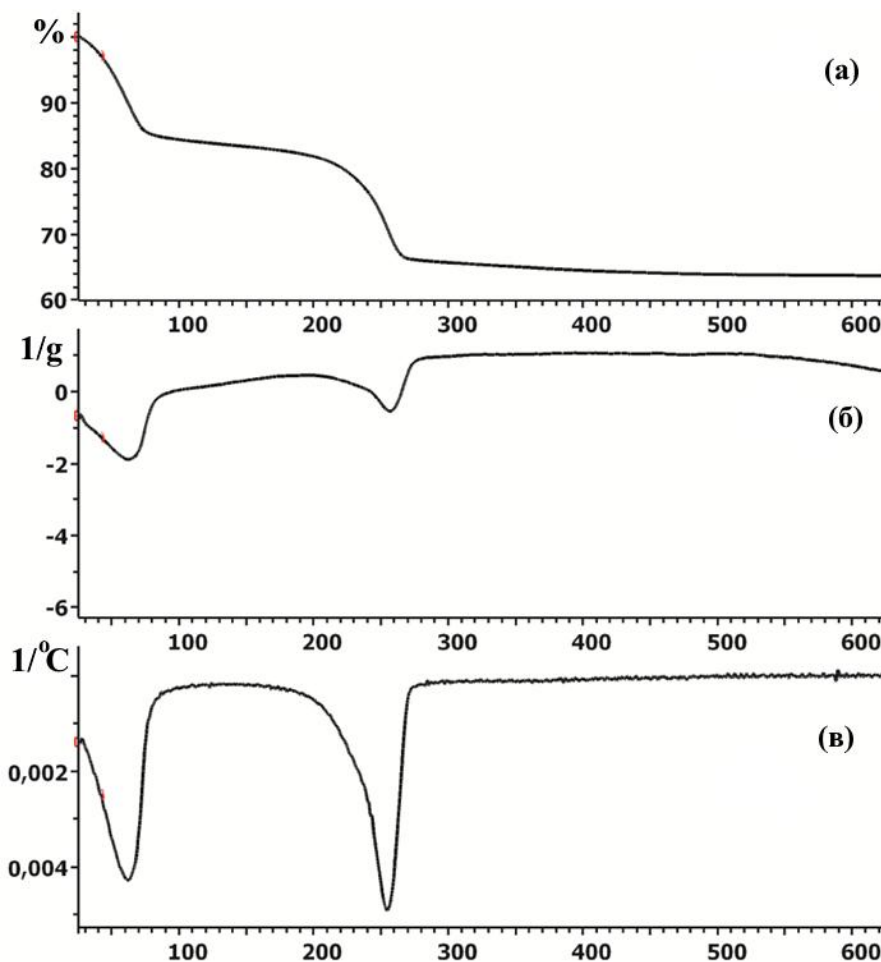


Рис. 1. Результаты термического анализа процесса разложения продукта взаимодействия хлорида цинка с карбонатом аммония: (а) – ТГ-кривая, (б) – ДСК-кривая, (в) – ДТГ-кривая.

В табл. 2 представлены данные исследований текстурно-структурных свойств оксида цинка, используемого в качестве матрицы при получении композиционных материалов. На рис. 4 показано полученное на сканирующем электрон-

ном микроскопе изображение игольчатых частиц оксида цинка со средними размерами 20x100 нм, из которых иногда образуются сросшиеся звездообразные частицы.

Таблица 2

Текстурно-структурные свойства цинк оксидной матрицы

S_{BET} , М ² /Г	Объём пор, см ³ /Г	Размер пор, нм	Обнаруженная фаза	Пространственная группа	Размер кристаллитов, нм	Форма частиц	Размер частиц, нм
50,1	0,49	39,4	ZnO (цинкит)	<i>P63mc</i>	20	игольч.	20x100

В настоящее время восстановление нитрата серебра боргидридом натрия является наиболее распространенным методом получения наночастиц серебра [9]. Это связано с высокой восстановительной способностью боргидрида и про-

стойкой применения. Исследование показало, что в случае наночастиц серебра, полученных с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя, средний размер частиц серебра составляет 22 нм (рис. 5).

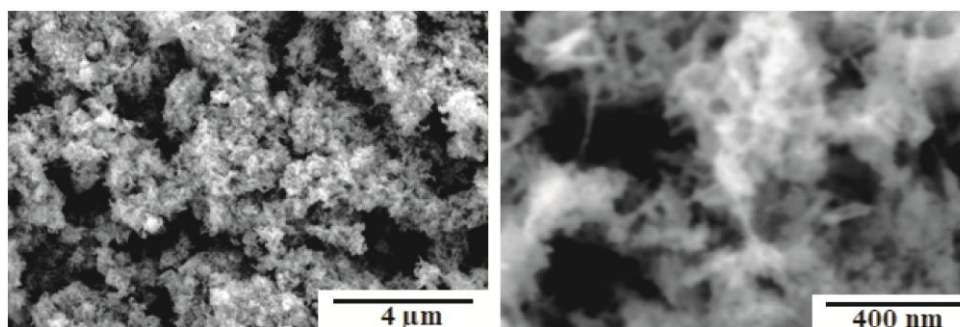


Рис. 4. SEM микрофотографии оксида цинка

При использовании фотохимического метода восстановления ионов серебра образцы, синтезированные при различных соотношениях компонентов, имеют различную морфологию. Так, при соотношении $ZnO:AgNO_3:NaCl = 1:0,5:0,5$ ионы Ag^+ реагировали с Cl^- с образованием кристаллов $AgCl$, при этом часть ионов Ag^+ восстанавливалась до металлического серебра, то есть наблюдалось образование нанокмозитов $Ag/AgCl/ZnO$ (рис. 5B).

В остальных образцах образования наночастиц серебра не наблюдалось. В данном случае показано образование нанокмозитов $AgCl/ZnO$. SEM микрофотография нанокмозита,

полученного фотохимическим восстановлением при соотношении $ZnO:AgNO_3:NaCl = 1:1:1$ представлена на рис. 5Г.

Образование нанокмозитов на основе оксида цинка было подтверждено методом РФА (рис. 6). На дифрактограммах нанокмозитов отчетливо дифференцируются интенсивные рефлексы оксида цинка, нульвалентного металлического серебра и хлорида серебра. Результаты SEM микроскопии и РФА показали, что более высокие концентрации нитрата серебра и хлорида натрия способствуют синтезу кристаллов хлорида серебра большего размера.

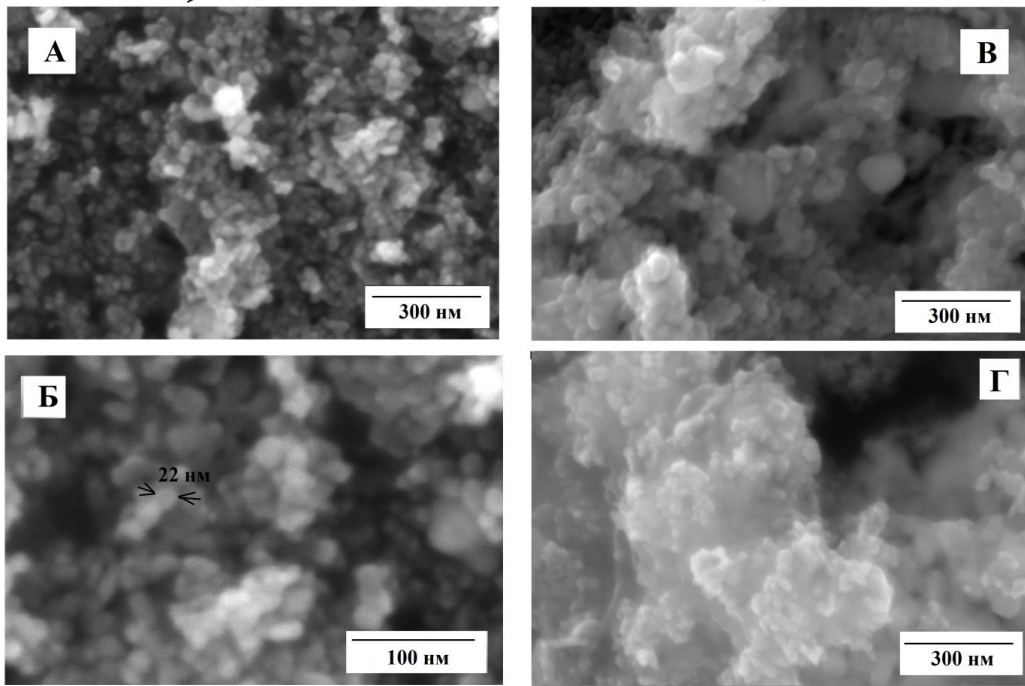


Рис. 5. SEM микрофотографии наночастиц серебра в матрице ZnO, синтезированных боргидридным методом (А, Б) и фотохимическим восстановлением (Б, Г): соотношение ZnO :AgNO₃ :NaCl = 1 : 0,5 : 0,5 (Б), 1 : 1 : 1 (Г)

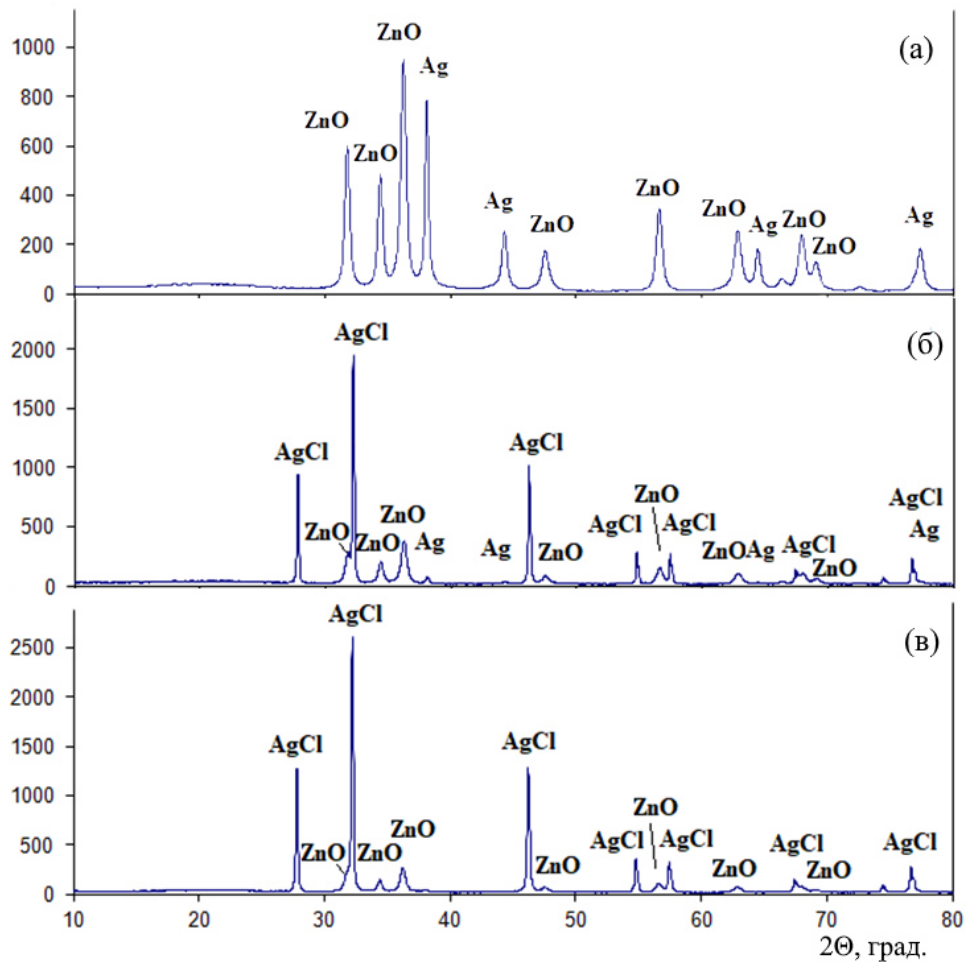


Рис. 6. Дифрактограммы нанокomпозитов Ag / ZnO (а), Ag/AgCl/ZnO (б) и AgCl/ZnO (в)

Оксид цинка широко применим в медицине благодаря своему сильному противовоспалительному действию при различных заражениях кожи. Оксид цинка обладает слабвяжущим и бактерицидным действием, мази на его основе сохраняют рану сухой, дезинфицируют и оказывают легкое вяжущее воздействие на нее. Цинковые мази эффективны при мозолях и поверхностных трещинах на ногах. Оксид цинка входит в состав защитных средств при экземе и шелушении кожи. Известно, что наночастицы серебра являются эффективными бактерицидами при низких (наномолярных) концентраци-

ях [11]. В данной работе наночастицы серебра в нетоксичной дозе были включены в матрицу оксида цинка. Исследования бактерицидного действия материалов в отношении бактерий в питьевой воде показали наличие антимикробной активности у исходного наноразмерного оксида цинка (таблица 3).

При применении Ag/ZnO рост бактерий через 1 сутки полностью прекращается, при этом следует учитывать, что концентрация наночастиц серебра составляет 0.124 мг/л, данная концентрация находится на уровне ПДК серебра (0.1 мг/л) [13] и приемлема для питьевой воды.

Таблица 3

Бактерицидное действие ZnO и Ag/ZnO в отношении бактерий в питьевой воде через 1 сутки (10^5 КОЕ/мл)

Контроль 5,1	ZnO 0,05	Ag/ZnO 0,00002
-----------------	-------------	-------------------

Заключение

В результате проведенных исследований синтезированы нанокomпозиционные материалы на основе высокодисперсного оксида цинка. Методом химического восстановления получены композиты оксида цинка, модифицированные наночастицами серебра, высокая бактерицидная активность которых позволяет использовать их в качестве реагентов для очистки воды.

Финансирование

Работа выполнена в рамках программы Пермского НОЦ «Рациональное недропользование».

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Список источников

1. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles// Chemical Reviews. 1989. Vol. 89. P. 1861–1873. <https://doi.org/10.1021/cr00098a010>.
2. Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., et al. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects // Russian Chemical Reviews. 2008. Vol. 77. P. 233–257.
3. Clement J.L., Jarett P.S. Antibacterial Silver // Metal-Based Drugs. 1994. Vol. 1. P. 467–482.
4. Balogh L., Swanson D.R., Tomalia D., et al. Dendrimer-silver complexes and nanocomposites as antimicrobial agents // Nano Letters. 2001. Vol. 1. P. 18–21. <https://doi.org/10.1021/nl005502p>.

5. *Silver S.* Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds // FEMS microbiology reviews. 2003. Vol. 27. P. 341–353. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(03\)00047-0](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00047-0).
6. *Sondi I., Salopek-Sondi B.* Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Vol. 275. P. 177–182.
7. *Baker C., Pradhan A., Pakstis L., et al.* Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2005. Vol. 5. P. 244–249. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.034>.
8. *Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., et al.* The bactericidal effect of silver nanoparticles // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 2346–2353. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>.
9. *Van Hying D.L., Zukoski C.F.* Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver particles // Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 7034–7046. <https://doi.org/10.1021/la980325h>.
10. *Lok C.-N., Ho C.-M., Chen R., et al.* Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities // Journal of Biological Inorganic Chemistry. 2007. Vol. 12. P. 527–534.
11. *Stensberg M.Ch., Wei Q., McLamore E.S., et al.* Toxicological studies on silver nanoparticles: challenges and opportunities in assessment, monitoring and imaging // Nanomedicine. 2011. Vol. 6. P. 879–898. <https://doi.org/10.2217/nnm.11.78>.
12. *Vespolova E.F.* Micromethod for determination of the number of colony-forming microorganisms // Microbiology. 1995. Vol. 64. P. 279–284.
13. *Guidelines for drinking-water quality.* Vol. 2. Health criteria and other supporting information // Geneva: World Health Organization, 1996. 990 p.

Информация об авторах

Марина Николаевна Горбунова, доктор химических наук, доцент, кафедра биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15); старший научный сотрудник, лаборатория биологически активных соединений, «ИТХ УрО РАН» (614013, г. Пермь, ул. Королева, 3), mngorb@yandex.ru.

Наталья Борисовна Кондрашова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН» (614013, г. Пермь, ул. Королева, 3), Kondrashova_n_b@mail.ru.

Андрей Юрьевич Устинов, студент, кафедра биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), andreiystmistikys@gmail.com.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 17 марта 2022 г; одобрена 11 мая 2022 г; принята к публикации 27 мая 2022 г.

References

1. Henglein, A. (1989) “Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles”, *Chemical Reviews*, vol. 89, pp. 1861–1873.
2. Krutyakov, Yu.A., Kudrinskiy, A.A., Olenin, A.Yu. and Lisichkin, G.V. (2008) “Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects”, *Russian Chemical Reviews*, vol. 77, pp. 233–257.

3. Clement, J.L. and Jarett, P.S. (1994) “Antibacterial Silver”, *Metal-Based Drugs*, vol. 1, pp. 467–482.
4. Balogh, L., Swanson, D.R., Tomalia, D., Hagnauer, G.L. and McManus, A.T. (2001) “Dendrimer-silver complexes and nanocomposites as antimicrobial agents”, *Nano Letters*, vol. 1, pp. 18–21.
5. Silver, S. (2003) “Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds”, *FEMS microbiology reviews*, vol. 27, pp. 341–353.
6. Sondi, I. and Salopek-Sondi, B. (2004) “Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 275, pp. 177–182.
7. Baker, C., Pradhan, A., Pakstis, L., Pochan, D.J. and Shah, S.I. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, pp. 244–249.
8. Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Tapia Ramirez, J. and Yacaman, M.J. (2005) “The bactericidal effect of silver nanoparticles”, *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 2346–2353.
9. Van Hying, D.L. and Zukoski, C.F. (1998) “Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver particles”, *Langmuir*, vol. 14, pp. 7034–7046.
10. Lok, C.-N., Ho, C.-M., Chen, R., He, Q.-Y., Yu, W.-Y., Sun, H., Tam, P.K.-H., Chiu, J.-F. and Che, C.-M. (2007) “Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities”, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 12, pp. 527–534.
11. Stensberg, M.Ch., Wei, Q., McLamore, E.S., Porterfield, D.M., Alexander Wei, A. and Sepúlveda, M.S. (2011) “Toxicological studies on silver nanoparticles: challenges and opportunities in assessment, monitoring and imaging”, *Nanomedicine*, vol. 6, pp. 879–898.
12. Veslopolova, E.F. (1995) “Micromethod for determination of the number of colony-forming microorganisms”, *Microbiology*, vol. 64, pp. 279–284.
13. Guidelines for drinking-water quality, vol. 2. Health criteria and other supporting information, World Health Organization, Geneva.

Information about the authors

Marina N. Gorbunova, Doctor of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 61990); Senior Researcher, Laboratory of biological active compounds, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013), mngorb@yandex.ru.

Marina N. Gorbunova, Candidate of Chemistry Sciences, Senior Researcher, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013), Kondrashova_n_b@mail.ru.

Andrey Yu. Ustinov, Student, Department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 61990), andreiyustmistikys@gmail.com.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 17 March 2022; approved after reviewing 11 May 2022; accepted 27 May 2022.

Научная статья

УДК 547.386+543.422.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-78-87>

Спектрофотометрическое определение ионов Co(II) с N-(2-гидроксибензоил)-N'-(p-тозил)гидразином в аммиачных средах

Юлия Борисовна Ельчищева, Наталья Сергеевна Лахтина, Петр Тимофеевич Павлов
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Разработана методика спектрофотометрического определения ионов Co(II) с N-(2-гидроксибензоил)-N'-(p-тозил)гидразином (ГБСГ) в аммиачной среде. Зарегистрированы и проанализированы спектры поглощения реагента и его комплексного соединения с ионами Co(II). Найдены оптимальные условия образования комплексного соединения: интервал рН комплексообразования; оптимальное время развития окраски; количество фотометрического реагента. В оптимальных условиях комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) построен градуировочный график. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 0,3 до 2,4 мг Co(II) в 25 мл раствора. Рассчитаны истинный и кажущийся молярные коэффициенты светопоглощения. Истинный молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде составляет 750. Методами насыщения, сдвига равновесий и кондуктометрического титрования определены молярные соотношения в растворе комплексного соединения $[Co(II)]:[ГБСГ] = 1:1$ и $1:2$. По методу Бабко рассчитана условная константа устойчивости комплекса ГБСГ с ионами Co(II) и она составляет $3,24 \cdot 10^{12}$.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; органические лиганды; спектрофотометрия; цветные металлы.

Для цитирования: Ельчищева Ю.Б., Лахтина Н.С., Павлов П.Т. Спектрофотометрическое определение ионов Co(II) с N-(2-гидроксибензоил)-N'-(p-тозил)гидразином в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 78–87. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-78-87>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-78-87>

Spectrophotometric determination of Co(II) with N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine in ammonia medium

Yulia B. Elchishcheva, Natalya S. Lakhtina, Petr T. Pavlov
Perm State University, Perm, Russia

Abstract. A technique has been developed for the spectrophotometric determination of Co(II) ions with N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine (GBSH) in an ammonia medium. The absorption spectra of the reagent and its complex with Co(II) ions have been recorded and analyzed. The optimal conditions for the formation of the complex compound were found: the pH range of complex formation; optimal time for color development; amount of photometric reagent. Under optimal conditions for the complexation of GBSG with Co(II) ions, a calibration graph was constructed. The Bouguer-Lambert-Beer law is fulfilled in the range from 0,3 to 2,4 mg Co(II) in 25 ml of solution. The true and apparent molar light absorption coefficients were calculated. The true molar coefficient of light absorption of the complex compound GBSG with Co(II) ions in an ammonia medium is 750. The molar ratios in the solution of the complex compound $[Co(II)]:[GBSG] = 1:1$ and $1:2$. The conditional stability constant of the GBSG complex with Co(II) ions was calculated using the Babko method and it is $3,24 \cdot 10^{12}$.

Key words: acylsulfonylhydrazines; complexation; organic ligands; spectrophotometry; non-ferrous metals.

For citation: Elchishcheva Yu.B., Lakhtina N.S., Pavlov P.T. (2022) "Spectrophotometric determination of Co(II) with N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine in ammonia medium", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 78–87. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-78-87>.



К перспективным реагентам для концентрирования ионов металлов, можно отнести ацилсульфонилгидразины (АСГ) – хелатообразующие лиганды, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов [1], и сульфонильную, придающую реагентам поверхностно-активные свойства. Сочетание данных групп в структуре соединений представляет интерес для флотационных процессов концентрирования цветных металлов.

Чекановой Л.Г. с сотрудниками изучены процессы комплексообразования N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$, где R = C_4H_9 , C_6H_{13} , $C_4H_9CH(C_2H_5)$, C_8H_{15} , $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I) в аммиачных средах [2]. Состав осадков комплексов, образуемых АСГ с ионами металлов в аммиачных средах, изучали методами насыщения, изомолярных серий и кондуктометрии. Кондуктометрическое титрование аммиаков металлов раствором реагента выявило соотношения $[Me(II)]:[АСГ] = 1:1$ и $1:2$. Методами насыщения и изомолярных серий найдены соотношения $[Me(II)]:[АСГ] = 1:1$ и $1:2$. При найденных соотношениях компонентов препаративно выделены и идентифицированы на основании ИК-спектров, элементного и термического анализа осадки комплексов. Найдены количественные характеристики равновесий комплексообразования – значения произведений растворимости осадков. Изучено влияние солей аммония и длины радикала на полноту осаждения катионов M(II) с АСГ.

Ацилсульфонилгидразины исследованы в качестве собирателей для ионной флотации

цветных металлов. На модельных растворах изучены закономерности флотационного извлечения ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) из аммиачных растворов с реагентами ряда N-ацил-N'-(n-толуолсульфонил)гидразинов [3]. Установлено, что применение растворов реагентов в 0,1 моль/л КОН позволяет достичь высокой степени извлечения (до 99,9 %) при ионной пневматической флотации цветных металлов в одну ступень при pH 5,5–11,0 для ионов Cu(II); Co(II) – 9,0–11,0; Ni(II) – 8,0–11,5. Для флотационного извлечения ионов M(II) достаточно 5 мин. При увеличении длины ацильного радикала степень флотационного извлечения M(II) возрастает. Это связано, по-видимому, с уменьшением растворимости комплексов и увеличением их флотоактивности в ряду исследуемых реагентов с ростом длины радикала. Таким образом, показана перспективность применения ацилсульфонилгидразинов в качестве флотореагентов для ионов цветных металлов.

Синтезированы и проанализированы с помощью элементного анализа, ЯМР-, ИК-Фурье-спектроскопии, жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией, спектрофотометрии УФ- и видимой области, магнитной восприимчивости, РСА и кондуктометрии N-ацетил-N'-(пропилсульфонил)гидразин, N-ацетил-N'-(бутилсульфонил)гидразин, а также их комплексы с Cu(II) [4, 5]. Результаты исследования показывают образование комплекса со стехиометрией $Cu(II):L = 1:2$ с общей формулой $[CuL_2(CH_3COO)_2]$.

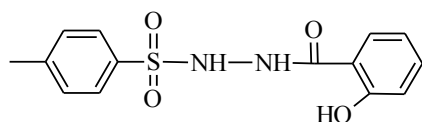
Авторами [6] изучены условия комплексообразования сульфонилгидразидов на основе α-разветвленных трет-карбоновых кислот, в частности N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-толуол-

сульфонил)гидразина (НППТ) с ионами Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) в аммиачных растворах. Методами насыщения, сдвига равновесий, пересечения кривых, а также кондуктометрического титрования в растворе найдены соотношения в комплексах $[\text{Cu(II)}]:[\text{НППТ}] = 1:1$ и $1:2$. Осуществлен синтез комплексного соединения состава Cu(НППТ)_2 и выполнено рентгеноструктурное исследование выращенного монокристалла. Образование пятичленных металлоциклов происходит за счет ковалентного связывания иона Cu(II) с азотом сульфамидной группы и координации по кислороду карбонильной группы.

Представляло интерес исследовать АСГ с ароматическим радикалом в качестве представителя *p*-толуольного ряда. Поэтому целью настоящей работы было исследование реакции комплексообразования *N*-(2-гидроксibenzoил)-*N'*-(*p*-тозил)гидразина (ГБСГ) с ионами Co(II) в аммиачной среде с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования цветных металлов, а в частности разработки методики для определения ионов Co(II) в продуктах после флотационного обогащения.

Объекты и методы исследования

Исследуемый реагент можно представить следующей формулой:



В работе использовали $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольный раствор ГБСГ, точную концентрацию которого устанавливали кондуктометрическим титрованием $0,1$ моль/л раствором KOH [7]; стандартный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор сульфата кобальта (II), точную концентрацию которого

определяли комплексометрическим титрованием [8]; стандартный $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор ЭДТА; ацетатный буферный раствор ($\text{pH} \sim 5$); растворы аммиака (моль/л: $2,0$; $1,0$; $0,1$); $0,1$ %ный водный раствор ксиленолового оранжевого; растворители: этиловый спирт, хлороформ.

С целью изучения реакции комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) проводили спектрофотометрическое исследование на спектрофотометрах СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург) и КФК-3-01 (ОАО «Загорский оптико-механический завод»). Значения pH растворов измеряли на pH -метре АНИОН 4100 (Инфраспак-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Определение молярных соотношений $[\text{Co(II)}]:[\text{ГБСГ}]$ и точной концентрации реагента осуществляли кондуктометрическим титрованием на кондуктометре SEVENMULTIS70-K (MettlerToledo, Швейцария).

Исследование реакции комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачных средах

Реакцию комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) проводили в аммиачной среде с целью создания необходимых значений pH рабочих растворов (для диссоциации реагента) и для предотвращения выпадения труднорастворимых гидроксокомплексов металлов. В мерную колбу на $25,0$ мл помещали $2,5$ мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Co(II) , затем добавляли необходимое количество $2,0$ моль/л раствора аммиака до образования водорастворимого аммиачного комплекса, вносили $5,0$ мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали.

Природу образующего комплексного соединения ионов Co(II) с ГБСГ доказывали экстрак-

цией комплекса в органическую фазу (хлороформ) [9]. Для этого окрашенный комплекс количественно переносили в делительную воронку и экстрагировали 5,0 мл хлороформа. Время экстракционного равновесия составляло 5 минут. После расслаивания (в случае плохого расслаивания добавляли NaCl на кончике шпателя) проводили реэкстракцию: добавляли к органической фазе 5,0 мл 1 моль/л раствора H_2SO_4 и встряхивали 5 минут. Содержание ионов Co(II) в водной и органической фазах определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ацетатного буферного раствора (pH ~ 5) и 0,1%-ного водного раствора индикатора ксиленолового оранжевого.

Методика изучения влияния pH на комплексообразование ГБСГ с ионами Co(II)

Для изучения влияния pH на процесс комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Co(II), затем добавляли различные количества раствора аммиака для создания необходимого значения pH в области существования аммиаков Co(II) – в интервале pH раствора от 11 до 13. Далее вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на фоне холостого опыта при длине волны 570 нм в стеклянной кювете с толщиной слоя 1,0 см.

Методика изучения зависимости комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде от времени развития окраски. Для изучения изменения оптической плотности комплексного соединения во времени в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,5 мл раствора соли

Co(II) с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 10 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л (для создания оптимального значения $pH \approx 11,4$) и 5,0 мл раствора ГБСГ с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли при длине волны 570 нм на фоне холостого опыта в стеклянных кюветах с толщиной слоя 1,0 см в течение часа.

Влияние избытка реагента на комплексообразование ГБСГ с ионами Co(II)

Влияние избытка реагента на процесс комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) изучали методом насыщения. В мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Co(II), добавляли 10 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л ($pH \approx 11,4$), переменное количество $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора ГБСГ – 1,25; 2,5; 3,75; 5,0; 6,25; 7,5; 8,75 мл, создавая, таким образом, соотношения [Co(II)]:[ГБСГ], равные 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:3,5. Полученные растворы доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали и измеряли оптическую плотность растворов на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны 570 нм.

Методика определения константы устойчивости комплексного соединения ГБСГ с ионами Co(II)

Условная константа устойчивости комплекса определена по методу Бабко [10] по следующей методике: в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,5 мл раствора соли Co(II) с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 10 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л и 5,0 мл раствора ГБСГ с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л для создания молярного соотношения [Co(II)]:[ГБСГ] = 1:2, доводили до метки дистиллированной

водой и перемешивали. Далее раствор комплексного соединения и холостого опыта разбавляли в 4 и 6 раз. Оптическую плотность растворов измеряли при длине волны 570 нм на фоне холостого опыта в стеклянных кюветах с толщиной слоя 0,5 см для исходных растворов и 2,0 см; 3,0 см для разбавленных в 4 и 6 раз растворов соответственно.

Результаты и их обсуждение

Продуктом фотометрической реакции реагента с ионами Co(II) является раствор темно-зеленого цвета, что качественно свидетельствует об образовании комплексного соединения.

Природу образующего комплексного соединения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде доказывали в варианте «экстракция–реэкстракция». Степень извлечения (E, %) рассчитывали по формуле

$$E, \% = \frac{Q_{оф}}{Q_{оф} + Q_{вф}} \cdot 100\% = \frac{C_{оф} \cdot V_{оф}}{C_{оф} \cdot V_{оф} + C_{вф} \cdot V_{вф}} \cdot 100\%$$

где $C_{оф}$, $C_{вф}$ – концентрация ионов Co(II) в органической и водной фазах, моль/л; $V_{оф}$, $V_{вф}$ – объемы органической и водной фаз, л; $Q_{оф}$, $Q_{вф}$ – количество ионов Co(II) в органической и водной фазах, моль.

Степень извлечения (99,9 %) подтверждает образование комплексного соединения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде. Так как в результате реакции образуется водорастворимый комплекс, то актуально было разработать методику спектрофотометрического определения ионов Co(II) с целью определения Co(II) в продуктах флотации [11].

Для определения оптимальной длины волны поглощения зарегистрированы и проанализированы спектры поглощения ГБСГ и его комплекса с ионами Co(II) в аммиачной среде. Оп-

тимальная длина волны светопоглощения реагента находится при 220 и 327 нм. Максимумы поглощения комплексного соединения ГБСГ с ионами Co(II) находятся при длине волны 370 и 570 нм.

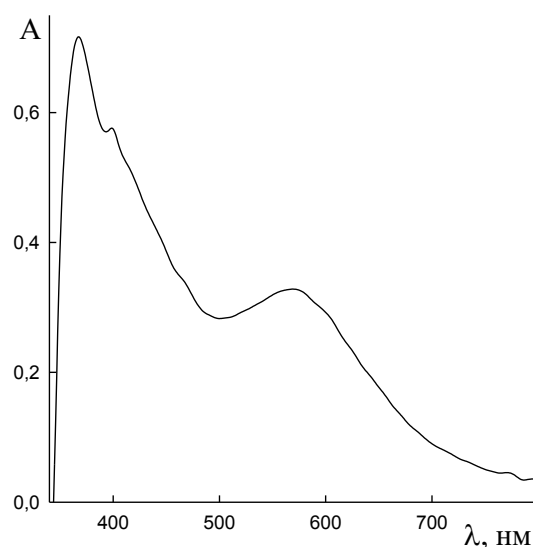


Рис. 1. Спектр поглощения комплексного соединения ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде: $C_{Co(II)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ГБСГ} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см

В качестве оптимальной длины волны было принято выбрать 570 нм, так как в этой области спектра значения оптической плотности более воспроизводимы и влияние реагента проявляется в меньшей степени (рис. 1).

Для определения оптимального интервала pH комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) проанализированы комплексные соединения в области существования аммиаков Co(II) – в интервале pH раствора от 11 до 13 (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что оптимальный интервал pH составляет от 11,3 до 11,6. Для дальнейших исследований было выбрано значение pH = 11,4, что соответствует 10 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности растворов от величины рН

($C_{\text{Co(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{ГБСГ}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 570$ нм; $l = 1,0$ см)

pH _{равн}	11,33	11,37	11,40	11,57	12,5
A	0,199	0,224	0,223	0,223	0,102

По вышеописанной методике исследована зависимость комплексообразования ГБСГ с ионами Co (II) в аммиачной среде от времени развития окраски комплекса (рис. 2). Окраска комплексного соединения ГБСГ с Co(II) развивается в течение часа и затем устойчива в течение двух часов.

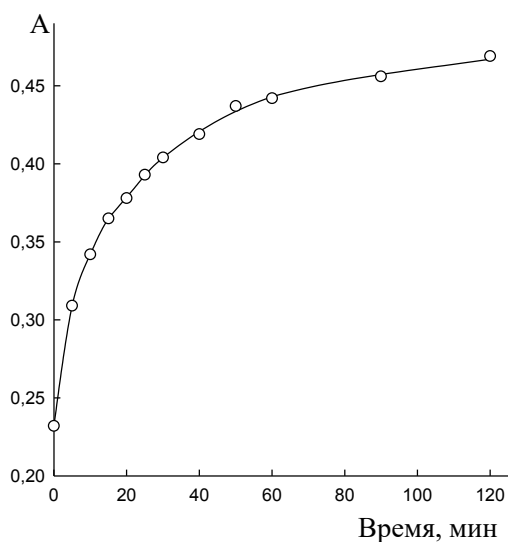


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов от времени: $C_{\text{Cu(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{ГБСГ}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 570$ нм; $l = 1,0$ см

В оптимальных условиях исследовано влияние избытка реагента на комплексообразование в аммиачной среде. Зависимость оптической плотности окрашенных комплексов от концентрации добавленного раствора ГБСГ представлена на рис.4. Анализ кривой насыщения доказывает молярное соотношение [Co(II)]:[ГБСГ] = 1:2 при оптимальном объеме реагента 7,5 мл.

В оптимальных условиях комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) ($\lambda = 570$ нм, рН

11,4, время развития окраски 60 минут, $V_{\text{ГБСГ}} = 7,5$ мл) построен градуировочный график (рис. 4). Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 0,3 до 2,4 мг Co(II) в 25 мл раствора (рис. 4). Кажущийся молярный коэффициент составляет $210 \text{ см}^2/\text{моль}$.

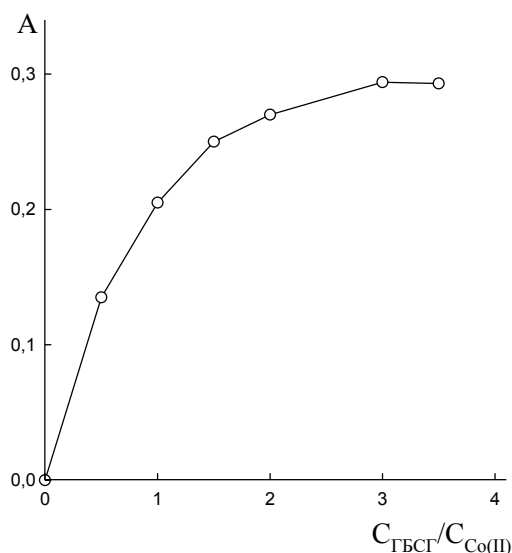


Рис. 3. Влияние избытка реагента на комплексообразование Co (II) с ГБСГ: $C_{\text{Co(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 570$ нм; $l = 1,0$ см

Методом Бабко по кривой насыщения [12] рассчитан истинный молярный коэффициент светопоглощения по следующей формуле:

$$\varepsilon_K = \frac{1}{l} \cdot \left\{ \frac{A'' \cdot [(C_R'')^n - (C_R')^n]}{C_M \cdot [(C_R'')^n - (A''/A') \cdot (C_R')^n]} \right\},$$

который равен $750 \text{ см}^2/\text{моль}$.

Следующим этапом исследования было установление молярных соотношений [Co(II)]:[ГБСГ]. Ранее по кривой насыщения было установлено молярное соотношение [Co(II)]:[ГБСГ] = 1:2. Для подтверждения мо-

лярных соотношений кривая насыщения была обработана методом сдвига равновесий [13]. По результатам исследования тангенс угла наклона составляет 2,08, что подтверждает молярное соотношение $[Co(II)]:[ГБСГ] = 1:2$.

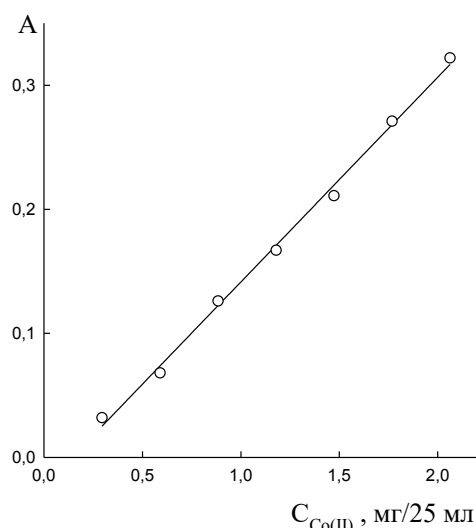


Рис. 4. Градуировочный график для определения $Co(II)$ с ГБСГ: $C_{ГБСГ} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $pH = 11,4$; $\tau = 60$ мин; $\lambda = 570$ нм; $l = 1,0$ см, $A = 0,1669C_{Co(II)} + 0,0773$ ($R_2 = 0,994$)

Изучение равновесий при комплексообразовании ГБСГ с ионами $Co(II)$ в аммиачной среде проводили также методом кондуктометрического титрования (рис. 5). На основании полученных результатов можно предположить образование комплексов в растворе с молярными соотношениями $[Co(II)]:[ГБСГ] = 1:1$ и $1:2$.

Условная константа устойчивости комплекса ГБСГ с ионами $Co(II)$ в аммиачной среде, определенная по методу разбавления Бабко, рассчитана по формуле (4):

$$\beta = \frac{\left(\frac{q^{\frac{1}{n+1}} - 1}{\Delta / 100} \right)^{n+1}}{C_M^n \cdot n^n},$$

где q – разбавление; $\Delta = (A - A_q)/A$ – отклонение от основного закона светопоглощения; A и A_q – оптические плотности исходного и разбавлен-

ного растворов; C_M – концентрация ионов металлов после разбавления раствора; n – количество координированных лигандов, найденных методом молярных отношений.

Рассчитанная условная константа устойчивости исследуемого комплексного соединения составляет $3,24 \cdot 10^{12}$. Константа устойчивости аммиачного комплекса ионов $Co(II)\beta_{[Co(NH_3)_4]^{2+}} = 1,17 \cdot 10^5$ [14]. Это является доказательством достаточной устойчивости комплекса ГБСГ с ионами $Co(II)$ по сравнению с исходным аммиачным комплексом $Co(II)$ и подтверждает приоритетность протекания реакции комплексообразования $Co(II)$ с исследуемым реагентом.

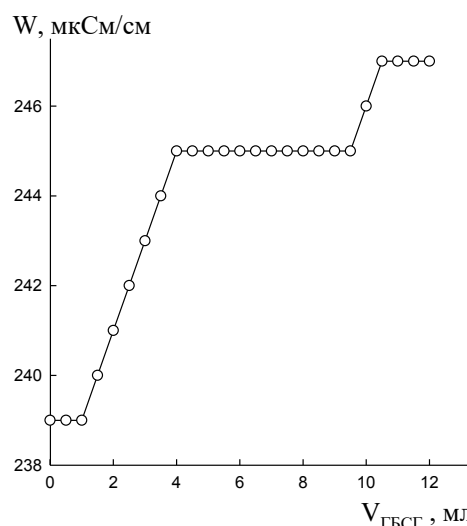


Рис. 5. Зависимость электропроводности раствора $Co(II)$ от количества ГБСГ:

$$C_{исх,ГБСГ} = C_{исх,Co(II)} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } V_{Co(II)} = 5,0 \text{ мл; } pH = 11,4; [EtOH]:[H_2O]=1:2$$

Сходимость результатов спектрофотометрических измерений определена методом введено-найденно (табл. 2). Удовлетворительная относительная ошибка фотометрического определения говорит о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов $Co(II)$ после флотационного обогащения.

Таблица 2

Оценка правильности и сходимости результатов измерений (n = 5, P = 0,95)

Введено Co(II), мг/25 мл	Найдено Co(II), мг/25 мл	S	Относительная ошибка, %
1,414	1,403±0,044	0,0357	0,78

Заключение

Проведена фотометрическая реакция ионов Co(II) с N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(n-тозил)-гидразином в аммиачной среде и доказана возможность разработки спектрофотометрической методики для определения Co(II) в продуктах флотации в качестве дополнения к атомно-эмиссионному анализу. Определены оптимальные условия реакции комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде – интервал рН образования комплекса; время развития окраски, количество реагента, необходимое для количественного связывания ионов Co(II).

В оптимальных условиях комплексообразования построен градуировочный график. Определены интервалы выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера – от 0,3 до 2,4 мг Co(II)/25 мл. Кажущийся молярный коэффициент составляет 210, истинный – 750.

Методами насыщения, сдвига равновесий, кондуктометрического титрования найдены молярные соотношения [Co(II)]:[ГБСГ] = 1:1 и 1:2. Условная константа устойчивости исследуемого комплексного соединения, найденная по методу разбавления Бабко, составляет $3,24 \cdot 10^{12}$.

Список источников

1. Коган В. А., Зеленцов В. В., Гэрбэлэу Н. В., и др. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразина // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2831–2843.
2. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радушев А.В., и др. Комплексообразование N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов в аммиачных средах // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 112–116. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13010042>.
3. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А., и др. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразидами // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 12. С. 754–759.
4. Özdemir Ü.Ö., Aktan E., İlbiz F., et al. Characterization, antibacterial, anticarbonic anhydrase II isoenzyme, anticancer, electrochemical and computational studies of sulfonic acid hydrazide derivative and its Cu(II) complex // Inorganica Chimica Acta. 2014. Vol. 423B. P. 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.09.033>.
5. Alyar S., Alyar H., Ozdemir U.O., et al. Synthesis, characterization, antibacterial activity and quantum chemical studies of N'-Acetyl propane sulfonic acid hydrazide // Journal of Molecular Structure. 2015. Vol. 1094. P. 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.03.059>.
6. Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. Комплексообразование N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(n-толуолсульфонил)гидразина с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, № 4. С. 351–358. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-4-351-358>.

7. Радусhev A.B., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю., и др. Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических карбоновых кислот кондуктометрическим титрованием // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, №5. С. 496–499.

8. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

9. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.

10. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: Наукова думка, 1955. 328 с.

11. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.

12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

13. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.

14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.

Информация 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

Наталья Сергеевна Лахтина, студент, кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), natalakhtina@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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 3 апреля 2022 г; одобрена 20 мая 2022 г; принята к публикации 27 мая 2022 г.

References

1. Kogan, V.A., Zelentsov, V.V., Gerbeleu, N.V. and Lukov, V.V. (1986) “Modern concepts of the structure of coordination compounds of transition metals with organic derivatives of hydrazine”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 31, no. 11, pp. 2831–2843. (in Russ.).

2. Chekanova, L.G., Voronkova, O.A., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and Baigacheva, E.V. (2013) “Complexation of N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl) hydrazines with non-ferrous metal ions in ammonia media”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 112–116. (in Russ.).

3. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Baigacheva, E.V. and Alekhina, Yu.V. (2011) “Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions with N-acyl-N'-(p-toluene-sulfonyl) hydrazines”, *Khimicheskaya Tekhnologiya*, vol. 12, no. 12, pp. 754–759. (in Russ.).

4. Özdemir, Ü.Ö., Aktan, E., İlbiz, F., Gündüzalp, A.B., Özbek, N., Sarı, M., Çelik, Ö. and Saydam, S. (2014) “Characterization, antibacterial, anticarbonic anhydrase II isoenzyme, anticancer, electrochemical and computational studies of sulfonic acid hydrazide derivative and its Cu(II) complex”, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 423B, pp. 194–203.
5. Alyar, S., Alyar, H., Ozdemir, U.O., Sahin, O., Kaya, K., Ozbek, N. and Gunduzalp, A.B. (2015), “Synthesis, characterization, antibacterial activity and quantum chemical studies of N'-Acetyl propane sulfonic acid hydrazide”, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1094, pp. 237–245.
6. Vasiliev, V.S., Yelchischeva, Yu.B., Pavlov, P.T. and Chekanova, L.G. (2019) “Complexation of N-(2,2-dimethylpropanoyl)-N'-(p-toluenesulfonyl) hydrazine with Cu (II), Co (II), Ni (II), and Zn (II) ions in ammonia media”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 4, pp. 51–59. (in Russ.).
7. Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Gusev, V.Yu. and Sazonova, E.A. (2000) “Determination of hydrazides and 1,2-diacylhydrazines of aliphatic carboxylic acids by conductometric titration”, *Russian Journal of Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 5, pp. 496–499. (in Russ.).
8. Shvarcenbah, G. and Flashka, G. (1970), *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration], Himiya, Moscow. (In Russ.).
9. Treibal, R. (1966) *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid extraction], Khimiya, Moscow. (in Russ.).
10. Babko, A.K. (1955) *Fiziko-khimicheskii analiz kompleksnykh soyedineniy v rastvorakh* [Physicochemical analysis of complex compounds in solutions], Naukova Dumka, Kiev. (in Russ.).
11. Peshkova, V.M. and Gromova, M.I. (1976) *Metody absorbtionnoy spektroskopii v analiticheskoy khimii* [Absorption spectroscopy in analytical chemistry], Vyshaya Shkola, Moscow. (in Russ.).
12. Bulatov, M.I., Kalinkin, I.P. (1986) *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis], Khimiya, Moscow. (in Russ.).
13. Bernstein, I.Ya. and Kaminsky, Yu.L. (1986) *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy khimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry], Khimiya, Leningrad. (in Russ.).
14. Lurie, Yu.Yu. (1979) *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Analytical Chemistry Handbook], Khimiya, Moscow. (in Russ.).

Information about the authors

Yulia B. Elchischeva, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), analtik1973@mail.ru.

Natalya S. Lakhtina, student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), natalakhtina@gmail.com

Petr T. Pavlov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), pavlovpt@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 3 April 2022; approved after reviewing 20 May 2022; accepted 27 May 2022.

Научная статья

УДК 542.61+546.57

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-88-98>

Исследование экстракции висмута (III) производным 1,2,4-триазола из солянокислых растворов

Насима Гимадисламовна Афзалетдинова

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Россия, Уфа

Аннотация. В работе исследована экстракция висмута (III) из солянокислых растворов производным 1,2,4-триазола: 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-1H-1,2,4-триазол. Найдены оптимальные условия извлечения. Предположено, что висмут(III) при времени контакта фаз 5 мин экстрагируются по анионообменному механизму. Экстрагируемый хлорокомплекс висмута (III) выделен и охарактеризован методами электронной, ИК-спектроскопии и элементным анализом. Исследована реэкстракция висмута (III) из 1,0 моль/л раствора соляной кислоты.

Ключевые слова: производное 1,2,4-триазола; висмут (III); экстракция; соляная кислота; реэкстракция.

Для цитирования: Афзалетдинова Н.Г. Исследование экстракции висмута (III) производными 1,2,4-триазола из солянокислых растворов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 88–98. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-88-98>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-88-98>

Research extraction of bismuth (III) by the derivative of 1,2,4-triazole from hydrochloric acid solutions

Nasima G. Afzaletdinova

Ufa Federal Research Center RAS, Russia, Ufa

Abstract. Studied the extraction of bismuth (III from 1.0 mol/l) hydrochloric acid with 1,2,4 triazole derivatives: (1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-1H-1,2,4 triazole. Optimum extraction conditions have been found. It has been found that bismuth (III) is extracted by the anion exchange mechanism at a contact time of 5 min. Chlorocomplex of bismuth (III) is isolated and characterized by electron and IR spectroscopy and elemental analysis. Re-extraction of bismuth (III) from 1,0 mol/l solution of hydrochloric acid were studied.

Key words: derivative of 1,2,4-triazole, bismuth (III), extraction, hydrochloric acid, stripping

For citation: Afzaletdinova N.G. (2022) "Research extraction of bismuth (III) by the derivative of 1,2,4-triazole from hydrochloric acid solutions", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 88–98. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-88-98>.

Возрастающее потребление соединений висмута, определяемое многофункциональностью их свойств, вызывает необходимость более рационального использования как сырья, так и содержащих их концентратов и технологических растворов [1–4]. Некоторые соединения висмута вошли также и в медицинскую практику [5]. В работах [6, 7] авторы рассмотрели синтез, исследовали особенности строения, физико-химические и биологические свойства, а также направления практического применения координационных соединений переходных металлов и лантанидов с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой и 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновой кислотами и спейсерированными 1,2,4-триазолами. В работах [7, 8] авторы рассмотрели возможности отделения висмута от других сопутствующих металлов различными методами.

Известно, что высокомолекулярные амины являются хорошими экстракционными реагентами многих ионов металлов из растворов кислот [10–11]. Для эффективного извлечения висмута (III) из солянокислых растворов многие исследователи используют азотсодержащие экстракционные реагенты [12–13], преимущественно извлекающие их из солянокислых растворов в виде анионов $[\text{BiCl}_5]^{2-}$.

В последнее время появляются работы по исследованию экстракции актинидов и лантанидов из кислых растворов экстракционными реагентами функционализированными триазолами [14]. Ранее нами было исследовано производное 1,2,4-триазола в качестве экстракционного реагента при извлечении Rh (III) из растворов соляной кислоты [15].

Однако в литературе отсутствуют данные по извлечению висмута (III) из солянокислых рас-

творов производными триазола. Поэтому представляло интерес изучение экстракции этих металлов одним из производных триазола – пропиканазолом: (1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-1H-1,2,4-триазол).

Объекты и методы исследования

Растворы висмута (III) готовили растворением высокочистого оксида висмута (марки ВМО) в растворе соляной кислоты (1:1) с последующим разбавлением дистиллированной водой до необходимых концентраций по HCl и по висмуту (III). Концентрацию висмута (III) в исходных растворах и в водной фазе после экстракции определяли комплексонометрическим титрованием, (индикатор – ксиленоловый оранжевый) и спектрофотометрически с тиомочевинной [16]. Коэффициент распределения висмута (III) между органической и водной фазами рассчитывали по формуле

$$D_{\text{Me(III)}} = \frac{C_{\text{Me(III),орг}}}{C_{\text{Me(III),вод}}},$$

где $C_{\text{Me(III),орг.}}$ и $C_{\text{Me(III),вод.}}$ – равновесные концентрации ионов висмута (III) в органической и водной фазах после экстракции.

Согласно электронным спектрам поглощения раствора висмута (III) в 1,0 моль/л растворе HCl, приготовленного разбавлением исходного раствора висмута (III), преобладающей формой является $[\text{BiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ($\lambda = 30400 \text{ см}^{-1}$) [17]. Концентрацию соляной кислоты в исходных растворах определяли титрованием 1,0 моль/л раствором KOH в воде (индикатор – метилоранжевый). В качестве экстракционного реагента при изучении экстракции висмута (III) в работе применяли растворы 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-илметил]-1H-1,2,4-триазола (далее L, производитель Ciba-Geigy) в

толуоле. Растворы экстракционного реагента готовили по его точным навескам.

Экстракцию проводили из свежеприготовленных растворов висмута (III) при температуре $(20 \pm 0,5^\circ\text{C})$ при соотношении водной и органической фаз 1:1. Перемешивание фаз осуществляли на магнитной мешалке R-3. Раздел фаз после перемешивания был четким и происходил в течение 1 мин после завершения контакта фаз. Концентрацию хлорид-ионов в органической фазе определяли аргентометрическим методом. Индикатор – хромат калия K_2CrO_4 [18]. Электропроводность экстрактов и комплексов измеряли в ацетоне на кондуктометре типа ОК 102/1 фирмы "Radelkis". ЯМР ^1H и ^{13}Si электронные спектры поглощения экстрактов и комплексов регистрировали на спектрометре Bruker AM 500 (500.13 МГц) (растворитель – дейтерохлороформ) и Specord M 40. ИК-спектры экстрагируемого комплекса были записаны на спектрофотометре IR Prestige-21 (Fourier Spectrophotometer Shimadzu) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в вазелиновом масле.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было изучено влияние времени контакта фаз на установление экстракционного равновесия при извлечении висмута (III) из 1,0 моль/л растворов HCl реагентом L в толуоле. Экстракционное равновесие достигается в пределах 5 мин (рис. 1).

Следует отметить, что авторы работы [19], применявшие метод спектроскопии комбинационного рассеяния света пришли к выводу, что при молярных соотношениях $[\text{Cl}^-]: [\text{Bi(III)}]$ от 4 до 20 в водном растворе существует единственный комплекс $[\text{BiCl}_4]^-$, где $[\text{Cl}^-] = 1,0$ моль/л. Согласно проведенным исследованиям авторов, ион $[\text{BiCl}_4]^-$ будет находиться в

растворе при концентрациях висмута (III) от 0,25 до 0,05 моль/л. Данный однозарядный ион будет извлекаться лучше, чем ион $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ по реакции (рис. 1, кривая 2):

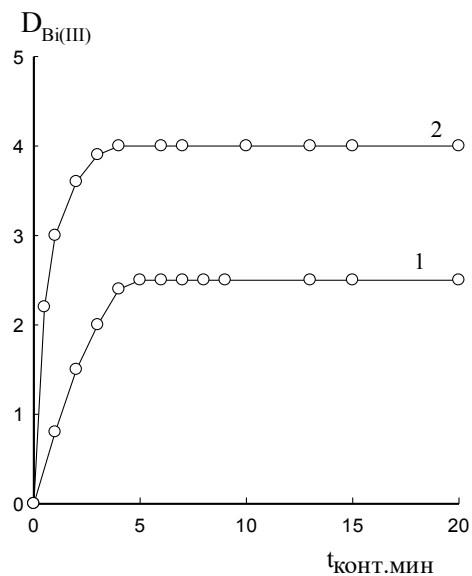
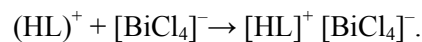


Рис. 1. Влияние времени контакта фаз на коэффициент распределения висмута(III):

$$C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ моль/л}; C_L = 0,3 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{Bi(III)}} = 0,006 \text{ моль/л (1) и } 0,06 \text{ моль/л (2)}$$

Однако в водных растворах висмут (III) в форме $[\text{BiCl}_5]^{2-}$ существует в более разбавленных растворах [3]. Поэтому в работе применяли наиболее разбавленные растворы висмута (III).

На рис. 2 представлено влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения висмута (III) при $C_{\text{Bi(III)}} = 0,006$ моль/л, при извлечении его раствором L в толуоле. Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации хлороводородной кислоты в растворе извлечение висмута (III) возрастает, что вероятно, связано с увеличением протонирования атома азота в положении 4 экстракционного реагента [20]. Все последующие опыты по экстракции Bi(III) проводили при времени контакта фаз 5 мин и $C_{\text{HCl}} = 1,0$ моль/л.

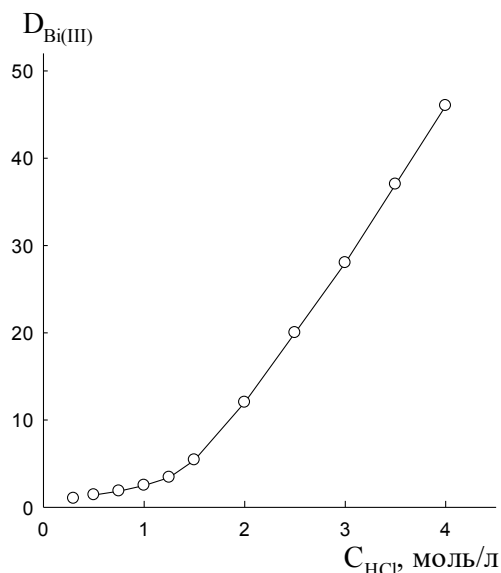


Рис. 2. Влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения висмута (III):

$$C_L = 0,3 \text{ моль/л}, C_{Bi(III)} = 0,006 \text{ моль/л}$$

Для установления механизма экстракции висмута (III) с L изучена зависимость коэффициента распределения висмута (III) от концентрации ионов водорода при постоянной ионной силе раствора, равной 1,5. Концентрацию хлороводородной кислоты варьировали от 0,5 до 1,5 моль/л. Ионную силу раствора поддерживали добавлением расчетных количеств NaCl (от 0,25 до 1,0 моль/л).

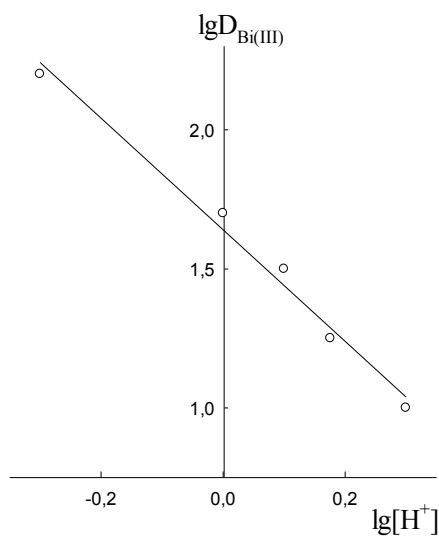


Рис. 3. Влияние концентрации ионов водорода на коэффициент распределения висмута (III):

$$C_{Bi(III)} = 0,014 \text{ моль/л}, C_L = 0,3 \text{ моль/л}, I = 1,5$$

Из логарифмической зависимости $\lg D_{Bi(III)} = f(\text{pH})$ (рис. 3) следует, что концентрация ионов водорода влияет на коэффициент распределения висмута (III). Тангенс угла наклона прямой равен 2, что позволяет предположить, что извлечение висмута (III) в органическую фазу осуществляется в форме аниона $[BiCl_5]^{2-}$.

Были построены изотермы экстракции висмута (III) из 1,0 моль/л соляной кислоты растворами L (рис.4). Насыщение экстрагента висмутом (III) происходит при соотношении $Bi(III):L = 1:2$ ($C_L = 0,1$ моль/л, $Y_{Bi(III)} = 0,05$ моль/л).

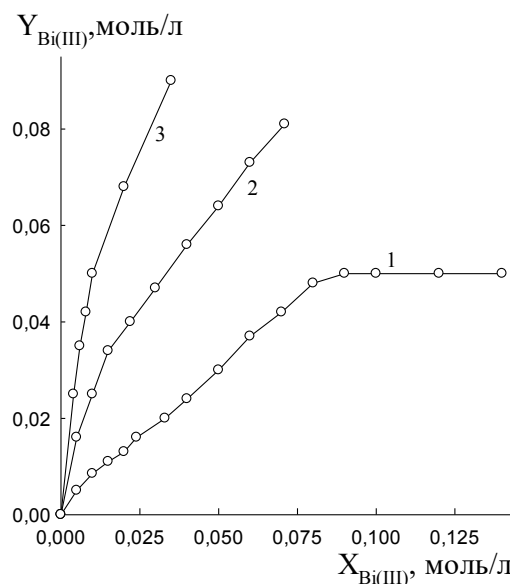


Рис. 4. Изотермы экстракции висмута(III):

$$C_L = 0,10 \text{ (1)}, 0,20 \text{ (2)}, 0,30 \text{ (3)} \text{ моль/л}$$

Также методом сдвига равновесия было оценено количество молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения, которое оказалось равным 2 (рис.5), то есть на один ион висмута (III) приходится две молекулы экстрагента. Таким образом, извлечение висмута (III) в органическую фазу происходит в форме $(HL)^{2+}[BiCl_5]^{2-}$.

На рис. 6 представлена изотерма экстракции висмута (III) в логарифмических координатах.

$C_{\text{HCl}} = 1,0$ моль/л, $C_L = 0,2$ моль/л. Из зависимости следует, что извлекаемое соединение переходит из водной фазы в органическую в виде моноядерного комплекса ($n=0,96$), то есть в форме $[\text{BiCl}_5]^{2-}$.

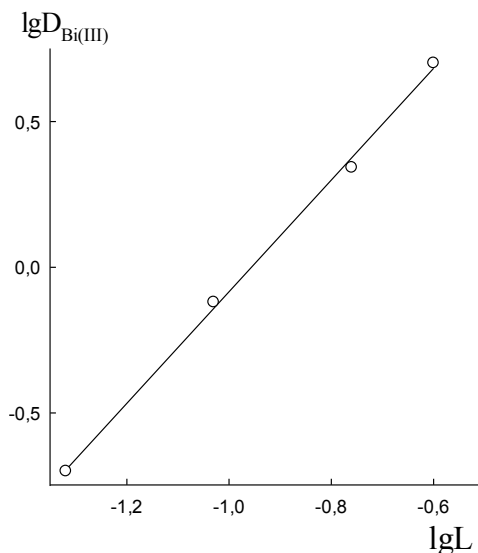


Рис.5. Зависимость логарифма концентрации свободного L от логарифма коэффициента распределения висмута(III):

$$C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ моль/л}, X_{\text{Bi(III)}} = 0,005 \text{ моль/л}$$

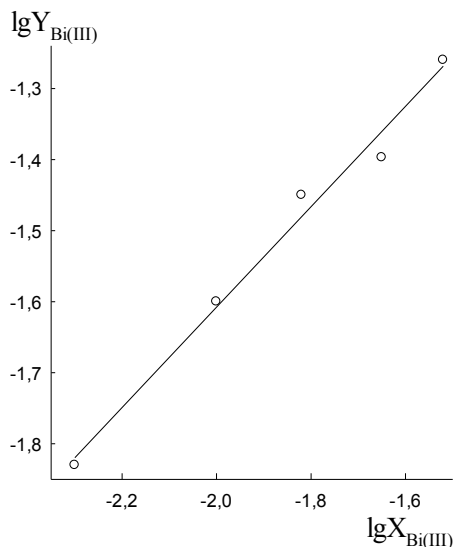


Рис. 6. Изотерма экстракции висмута(III) в логарифмических координатах: $C_L = 0,2$ моль/л

На рис. 7 приведены электронные спектры поглощения исходного раствора висмута (III) в 1,0 моль/л HCl и комплекса висмута (III) с L

после экстракции. На электронных спектрах поглощения проявляется полоса поглощения при 30400 см^{-1} , которая характерна для формы $[\text{BiCl}_5]^{2-}$. Незначительное уширение этой полосы поглощения в экстракте связано, вероятно, с изменением природы катиона в извлекаемом соединении [21].

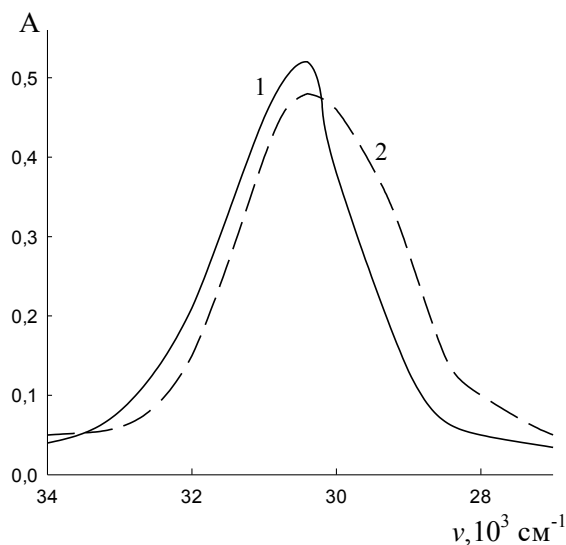


Рис. 7. Электронный спектр поглощения исходного раствора висмута (III) в 1,0 моль/л HCl (1) и экстракта висмута (III) с L (2)

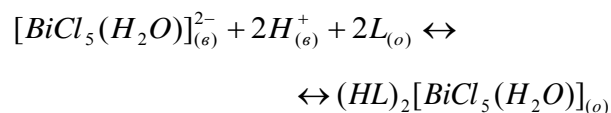
Зарегистрирован ИК-спектр Li экстрагируемого комплекса висмута (III). В ИК-спектре L наблюдаются полосы поглощения, характерные для скелетных колебаний триазолового кольца при 1587 (с.), 1558 (ср.) и 1506 см^{-1} (с.) [22]. При комплексообразовании L как с HCl, так и с висмутом (III), образуются ионные ассоциаты. Интенсивность полосы поглощения при 1558 см^{-1} увеличивается и сравнивается с интенсивностью полосы при 1587 см^{-1} . Полоса поглощения при 1506 см^{-1} (с), характеризующая скелетные колебания связи $\nu(\text{CN})$ в триазоловом кольце, в комплексе не испытывает смещения. Протонирование триазолового кольца по атому азота осуществляется в положении N_4 , что подтверждает наше предположение об из-

влечении висмута (III) в ионной форме. Также в ИК-спектре, как экстрагируемых ионных ассоциатов висмута (III) с L, так и комплекса с хлороводородной кислотой наблюдаются уширенные полосы поглощения средней интенсивности в области 2200–2800 см⁻¹. Полученные данные по ИК-спектроскопическим характеристикам протонированной формы экстрагента с HCl не противоречат исследованиям, проведенным в работе [21], в которой показано, что производное триазола с хлороводородной кислотой образует комплекс состава L·HCl, который в ИК-спектре проявляется в виде широкой полосы поглощения в области 2400–2900 см⁻¹, отвечающей колебаниям катиона =NH⁺.

Экстрагируемый комплекс висмута (III) с L состава (HL)₂⁺[BiCl₅]²⁻ был получен в условиях насыщения при экстракции висмута (III) из раствора с содержанием соляной кислоты 1,0 моль/л, многократно промыт гексаном и водой от возможного избытка экстрагента и соли висмута (III). Комплекс представлял собой мазеобразное соединение, растворимое в обычных органических растворителях.

Органическая фаза была проанализирована на содержание хлорид-ионов в экстрактах аргентометрическим методом. Соотношение [Bi(III)]:[Cl⁻] было равно 1:5. Результаты элементного анализа экстрагируемого комплекса также подтвердили его состав, полученный экстракционным методом [Bi(III)]:[Cl⁻]:[L] = 1:5:2. Среднее значение молярной электропроводности ионного ассоциата висмута (III) с L в ацетоне в интервале концентрацией 0,0001–0,0020 моль/л составляло 159 ом⁻¹ см² моль⁻¹, что согласовалось с литературными данными для интервала значений молярной электропроводности для электролитов типа 1:2 [23].

Из литературных данных известно, что слабоосновные экстрагенты могут протонироваться при взаимодействии с раствором хлороводородной кислоты [24]. Нами предположено, что хлорокомплекс висмута (III) может извлекаться L по анионообменному механизму:



Концентрационная константа реакции экстракции была вычислена по уравнению:

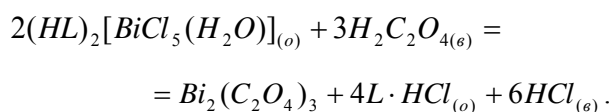
$$K_{\text{конц}} = \frac{[(HL)_2(BiCl_5H_2O)]}{[BiCl_5(H_2O)]^{2-} [H^+]^2 L^2} = = \frac{Y_{Bi(III)}}{X_{Bi(III)} \cdot (1 - 2Y_{Bi(III)}) \cdot [H^+]^2 \cdot (L - 2Y_{Bi(III)})},$$

где Y_{Bi(III)} и X_{Bi(III)} – равновесные концентрации висмута (III) в органической и водной фазах соответственно, [H⁺] = 1,0 моль/л, L₀ и L – исходная и равновесная концентрации экстрагента, моль/л.

Среднее значение концентрационной константы равно 118,0 ± 3,0 (n = 5; P = 0,95).

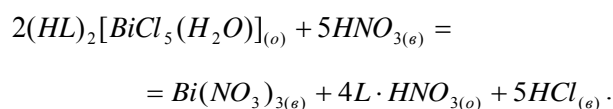
Изучена реэкстракция висмута (III) из органической фазы различными реагентами (растворами щавелевой, азотной и серной кислот, ацетатным буфером и раствором хлорида аммония) при однократном контакте фаз продолжительностью 5 мин и соотношением водной и органической фазы 1:1 (см. таблицу). Содержание висмута (III) после реэкстракции осуществляли по водной фазе спектрофотометрическим методом. Установлено, что висмут (III) реэкстрагируется из органической фазы практически нацело при применении в качестве реэкстрагентов растворов азотной и щавелевой кислот с выпадением в осадок в виде оксалата (порошок белого цвета). Реакцию реэкстракции висмута

(III) щавелевой кислотой можно представить следующим уравнением:



В дальнейшем оксалат висмута может найти применение при получении порошка оксида

висмута Bi_2O_3 . Экстрагент может быть возвращен в процесс извлечения висмута (III). Реэкстракция висмута (III) на 98,8% осуществляется 3,0 моль/л раствором азотной кислотой:



Реэкстракция висмута (III) из органической фазы ($C_L = 0,1$ моль/л)

$Y_{Bi(III)}$, моль/л	Реэкстрагент	Концентрация реэкстрагента, моль/л	Степень реэкстракции, %	Примечание
0,100	Щавелевая кислота	1,1	99,0	$Bi_2(C_2O_4)_3$
0,032	—" —</td <td>—"<!--—</td--> <td>99,0</td> <td>$Bi_2(C_2O_4)_3$</td> </td>	—" —</td <td>99,0</td> <td>$Bi_2(C_2O_4)_3$</td>	99,0	$Bi_2(C_2O_4)_3$
0,004	—" —</td <td>—"<!--—</td--> <td>98,9</td> <td>$Bi_2(C_2O_4)_3$</td> </td>	—" —</td <td>98,9</td> <td>$Bi_2(C_2O_4)_3$</td>	98,9	$Bi_2(C_2O_4)_3$
0,012	Азотная кислота	3,0	98,8	$(HL)^+NO_3^-$
0,012	Серная кислота	1,0	13,0	$(HL)_2^+SO_4^-$
0,012	Хлорид аммония	1,7	43,3	Прозрачный раствор
0,012	Ацетатный буфер	-	1,0	Прозрачный раствор

Следует отметить, что при выбранной концентрации серной кислоты реэкстракция висмута (III) практически не осуществляется, что вероятно, связано с особенностями поведения данных реагентов при извлечении висмута(III).

Заключение

Изучена экстракция хлорокомплекса висмута (III) из растворов HCl производным 1,2,4-триазола. Найдены оптимальные условия извлечения ($C_{HCl}=1,0$ моль/л, время контакта 5 мин). Установлено, что висмут (III) экстрагируется по анионообменному механизму с образованием ионного ассоциата состава $(HL)_2[BiCl_5(H_2O)]$. Экстрагируемый ионный ассоциат выделен и охарактеризован методами электронной, ИК-спектроскопии и элементным анализом. Реэкстракция висмута (III) из органической фазы практически полностью осуществляется 3,0 моль/л раствором азотной и 1,1 моль/л раствором щавелевой кислот при времени контакта фаз 5 мин за одну ступень. Следует отметить, что такие реэкстрагенты, как серная кислота, хлористый аммоний и ацетатный буфер непригодны для реэкстракции висмута (III).

Следует отметить, что такие реэкстрагенты, как серная кислота, хлористый аммоний и ацетатный буфер непригодны для реэкстракции висмута (III).

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания «Комплексы моно- и полидентатных сераазоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами» (№ 122031400246-1).

Благодарности

Анализы исследованных соединений выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Список источников

1. *Ojebuoboh F.K.* Bismuth – Production, properties, and applications // Review of Extraction Metallurgy. 1992. Vol. 44. P. 46–49. <https://doi.org/10.1007/BF03222821>.
2. *Liu X., Xiao M., Xu L., Miao Y., Ouyang R.* Characteristics, applications and determination of bismuth // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2016. Vol. 16, № 7. P. 6679–6689. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11371>.

3. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. 360 с.
4. Ахмедов М.М., Теймурова Э.А. Переработка высокожелезистых сульфидных и свинцовых концентратов. Баку: XXI-YNE, 2008. 252 с.
5. Оковитый С.В., Ивкин Д.Ю. Препараты висмута – фармакологические основы клинического эффекта // Лечащий врач. 2015. № 10. С. 1–8.
6. Gusev A., Nemes I., Herchel R., et al. Structural and magnetic characterization of Ni (II), Co (II), and Fe (II) binuclear complexes on a bis(pyridyltriazolyl)alkane basis // Dalton transactions. 2019. Vol. 48, № 28. P. 10526–10536. <https://doi.org/10.1039/c9dt01391a>.
7. Gusev A., Nemes I., Herchel R., et al. Copper (II) self-assembled clusters of bis ((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl) alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions // Dalton Transactions. 2019. Vol. 48, № 9. P. 3052–3060. <https://doi.org/10.1039/C8DT04816A>.
8. Hespanhol M.C., Patrício P.R., da Silva L.H.M., et al. A sustainable methodology to extract bismuth from secondary sources // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2019. Vol. 30, № 11. P. 2376–2385. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190147>.
9. Chen W.-S., Mesaki Sh., Lee Ch.-H. Separation of Sn, Sb, Bi, and Cu from tin anode slime by solvent extraction and chemical precipitation // Metals. 2021. Vol. 11, № 3. P. 1–11. <https://doi.org/10.3390/met11030515>.
10. Johansson M., Alstad J., Omtvedt J.P., Skarnemark G. A comparison of the extraction of carrier-free ^{176,177}W and ⁹⁹Mo with that of U, Th, Am, Cm, La, Ce, Tm, Yb, Lu, and Hf into tri-n-octyl amine in toluene from nitric, phosphoric, and sulphuric acid media // Radiochimica Acta. 2001. Vol. 89, № 10. P. 619–624. <https://doi.org/10.1524/ract.91.6.351.20021>.
11. Chida H., Kawahara K., Katsuta Sh. Highly Effective Extraction of Ruthenium from Hydrochloric Acid Solutions with a Protic Ionic Liquid Trioctylammonium Chloride // Solvent Extraction Research Development – Japan. 2020. Vol. 27, № 2. P. 135–142. <https://doi.org/10.15261/serdj.27.135>.
12. Kokate S.J., Shelar Y.S., Aher H.R., Kuchekar S.R. Liquid-liquid extraction and recovery of bismuth (III) from hydrochloric acid media using n-octylaniline in chloroform // Bulgarian Chemical Communications. 2010. Vol. 42, № 2. P. 107–112.
13. Kuchekar S.R., Aher H.R., Chavan M.B. Solvent extraction of zinc (II), cadmium (II), mercury (II) and bismuth (III) using n-octylaniline and their separations // Indian Journal Chemistry. 2003. Vol. 42A. P. 1674–1676.
14. Zsabka P., Opsomer T., VanHecke K., et al. Solvent extraction studies for the separation of trivalent actinides from lanthanides with a triazole-functionalized 1,10-phenanthroline extractant // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2020. Vol. 38, № 7. P. 719–734. <https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1790105>.
15. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Жидкостная экстракция родия (III) из солянокислых растворов производным 1,2,4-триазола // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, №1. С. 99. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14010024>.
16. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута. М.: Из-во АН СССР, 1953. 382 с.

17. *Tooth B.* The Hydrothermal Chemistry of bismuth and the liquid bismuth collector model. Athesis submitted for the degree of doctor of philosophy, University of Adelaide. 2013. 78 p.

18. *Jeffery G.H., Bassett J., Mendham J., et al.* Textbook of Quantitative Chemical Analysis. London: Longman Scientific and Technical, 1989. 887 p.

19. *Белый М.У., Охрименко Б.Я.* Исследование спектров комбинированного рассеяния комплексов висмута // Журнал прикладной спектроскопии. 1972. Т. 17. С. 473–476.

20. *Голубятникова Л.Г., Анпилогова Г.Р., Хисамутдинов Р.А., и др.* Экстракция соляной и азотной кислот 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил}-1H-1,2,4-триазолом и (RS)-1-(4-хлорфенил)-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-олом // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, № 2. С. 315–321.

21. *Байкалова Л.В., Зырянова И.А., Тарасова О.А., и др.* 1-Алленилпиразол и 1-алленил-1,2,4-триазол и реакция с HCl и хлоридами металлов // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, № 10. С. 727–733.

22. *Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. VI. Analytical infrared spectroscopy:* edited by G. Svehla. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier, 1976. 555 p.

23. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. 455с.

Информация об авторах

Насима Гимадисламовна Афзалетдинова, кандидат химических наук, ведущий инженер, лаборатория физико-химических методов анализа, Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (450054, Россия, г. Уфа, проспект Октября, 69), hisam@anrb.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 22 марта 2022 г; одобрена 3 апреля 2022 г; принята к публикации 27 мая 2022 г.

References

1. Ojebuoboh, F.K. (1992) “Bismuth – Production, properties, and applications, *Review of Metallurgy*, vol. 44, pp. 46–49.

2. Liu, X., Xiao, M., Xu, L., Miao, Y. and Ouyang, R. (2016) “Characteristics, applications and determination of bismuth”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 16, no. 7, pp. 6679–6689.

3. Yukhin, Yu.M. and Mikhailov, Yu.I. (2001) *Chemistry of bismuth compounds and materials*, Publishing house SO RAN, Novosibirsk. (in Russ.).

4. Akhmedov, M.M. and Teymurova, E.A. (2008). *Processing of high iron sulfide and lead concentrates*, XXI–YNE, Baku. (in Russ.).

5. Okovity, S.V. and Ivkin, D.Yu. (2015) “Bismuth preparations – pharmacological basis of clinical effect”, *Lechaschiy vrach*, no. 15, pp. 1–8.

6. Gusev, A., Nemes, I., Herchel, R., Riush, I., Titiš, J., Voča, R., Kiskin, M. Eremenko, E. and Linert, W. (2019) “Structural and magnetic characterization of Ni (II), Co (II), and Fe (II) binuclear complexes on a bis(pyridyltriazolyl)alkane basis”, *Dalton transactions*, vol. 48, no. 28, pp. 10526–10536.

7. Gusev, A., Nemeč, I., Herchel, R., Shul'gin, V., Ryush, I., Kiskin, M., Efimov, N., Ugolkova, E., Minin, V., Lyssenko, K., Eremenko, I. and Linert W. (2019) "Structural and magnetic characterization of Ni (II), Co (II), and Fe (II) binuclear complexes on a bis(pyridyltriazolyl) alkane basis", *Dalton transactions*, vol. 48., no. 9, pp. 3052–3060.
8. Hespanhol, M.C., Patrício, P.R., da Silva, L.H.M., Vargas, S.J.R., Rezende, T.C.S., Campos, R.A. (2019) "A sustainable methodology to extract bismuth from secondary sources", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 30, no. 11, pp. 2376–2385.
9. Chen, W.-S., Mesaki, Sh. and Lee, Ch.-H. (2021) "Separation of Sn, Sb, Bi, and Cu from tin anode slime by solvent extraction and chemical precipitation", *Metals*, vol. 11, no. 3, pp. 1–11.
10. Johansson, M., Alstad, J., Omtvedt, J.P. and Skarnemark, G. (2001) "A comparison of the extraction of carrier-free $^{176,177}\text{W}$ and ^{99}Mo with that of U, Th, Am, Cm, La, Ce, Tm, Yb, Lu, and Hf into tri-n-octyl amine in toluene from nitric, phosphoric, and sulphuric acid media", *Radiochimica Acta*, vol. 89, no. 10, pp. 619–624.
11. Chida, H., Kawahara, K. and Katsuta, Sh. (2020) "Highly Effective Extraction of Ruthenium from Hydrochloric Acid Solutions with a Protic Ionic Liquid Trioctylammonium Chloride", *Solvent Extraction Research Development – Japan*, vol. 27, no. 2, pp. 135–142.
12. Kokate, S.J., Shelar, Y.S., Aher, H.R. and Kuchekar, S.R. (2010) "Liquid-liquid extraction and recovery of bismuth (III) from hydrochloric acid media using n-octylaniline in chloroform", *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 42, no. 2, pp. 107–112.
13. Kuchekar, S.R., Aher, H.R. and Chavan, M.B. (2003) "Solvent extraction of zinc (II), cadmium (II), mercury (II) and bismuth (III) using n-octylaniline and their separations", *Indian Journal Chemistry*, vol. 42A, pp. 1674–1676.
14. Zsabka, P., Opsomer, T., VanHecke, K., Dehaen, W., Wilden, A., Modolo, G., Verwerft, M., Binne-mans, K. and Cardinaels, T. (2020) "Solvent extraction studies for the separation of trivalent actinides from lanthanides with a triazole-functionalized 1,10-phenanthroline extractant", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 38, no. 7, pp. 719–734.
15. Afzaltdinova, N.G. and Murinov, Yu.I. (2014), "Liquid extraction of rhodium (III) from hydrochloric acid solutions of 1,2,4-triazole derivatives", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 59, no 1, pp. 99. (In Russ).
16. Busev, A.I. (1953). *Analytical chemistry of bismuth*, Academy of Sciences of the USSR, Moscow. (In Russ.).
17. Tooth, B. (2013) The Hydrothermal Chemistry of bismuth and the liquid bismuth collector model. A thesis submitted for the degree of doctor of philosophy, University of Adelaide.
18. Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J. and Denney, R.C. (1989) "Textbook of Quantitative Chemical Analysis", Longman Scientific and Technical, London.
19. Belyi, M.U. and Okhrimenko, B.Ya. (1972) "Investigation of combined scattering spectra of complexes bismuth", *Journal Prikladnoy Spectroscopii*, vol. 17, pp. 473–476. (In Russ.).

20. Golubyatnikova, L.G., Anpilogova, G.R., Khisamutdinov, R.A. and Murinov, Yu.I. (2012) “Hydrochloric and nitric acids extraction by triazole and (RS)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1n-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-pentan-3-ol”, *Journal of General Chemistry*, vol. 82, no. 2, pp. 315–321. (In Russ.).

21. Baykalova, L.V., Zyryanova, I.A., Tarasova, O.A., Chipanina, N.V., Schmidt, E.Yu., Kashik, T.V., Afonin, A.V., Sinegovskaya, L.M., Vashchenko, A.V. and Trofimov, E.A. (2003) “1-Allenylpyrazole and 1-allenyl-1,2,4-triazole and reaction with HCl and metal chlorides”, *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 73, no. 10, pp. 727–733. (In Russ.).

22. Svehla, G. (ed.) (1978) *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry, vol. 6: Analytical Infrared Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York.

23. Kukushkin, Yu.N. (1985) *Khimiya koordinatsionnykh soyedineniy* [Chemistry of coordination compounds], Vyshaya Shkola, Moscow. (In Russ.).

Information about the authors

Nasima G. Afzaletdinova, Candidate of Chemistry Sciences, Lead Engineer, Laboratories of physical and chemical methods of analysis, Ufa Federal Research Center RAS (69, prospect Oktyabrya, Ufa, Russia, 430005), hisam@anrb.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 22 March 2022; approved after reviewing 03 April 2022; accepted 27 May 2022.

Научная статья

УДК 541.64:542.952

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>

Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой

Марина Николаевна Горбунова^{1,2}, Александр Александрович Мальцев¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Аннотация. Изучена радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой в массе и в органических растворителях. Установлено, что сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров, обогащенных звеньями кислоты. Исследованы кинетические закономерности реакций, и выяснено, что с увеличением доли 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида в исходной мономерной смеси скорость реакции сополимеризации снижается.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид; акриловая кислота; радикальная полимеризация.

Для цитирования: Горбунова М.Н., Мальцев А.А. Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 99–106. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>

Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylic acid

Marina N. Gorbunova^{1,2}, Aleksandr A. Maltsev¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry UB RAS (branch of PFRC UB RAS), Perm, Russia

Abstract. Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylic acid in bulk and in organic solution has been studied. It has been established that the copolymerization proceeds with the formation of acid-enriched random copolymers. Kinetic regularities of the copolymerization reaction were investigated and it was found that with increasing proportion of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride in the initial monomer mixture, the rate of the copolymerization reaction decreases.

Key words: 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride; acrylic acid; radical copolymerization

For citation: Gorbunova, M.N. and Maltsev, A.A. (2022) “Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylic acids”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 99–106. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>.



Одним из перспективных классов полифункциональных полимеров являются полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы. Широкое применение в различных областях промышленности и медицины имеют полиамфолиты на основе *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида [1–3]. Представляет интерес получить полиамфолиты на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида и акриловой кислоты.

Настоящая работа посвящена исследованию реакционной способности 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ) в реакциях радикальной сополимеризации с акриловой кислотой (АК) и изучению некоторых свойств полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

Хлорид 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиния получали по методике [4]. Чистоту АГХ контролировали элементным анализом и ЯМР ¹³С. По данным элементного анализа содержание С – 62,42% (теор. 62,61), Н – 10,67% (теор. 10,43), N – 14,58 % (теор. 14,61), Cl – 12,32% (теор. 12,35). Акриловую кислоту (“AlfaAesar”) очищали перегонкой, использовали фракцию с температурой кипения 138°C ($n_D^{20} = 1,4202$). Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) сигналов ЯМР ¹³С спектров АГХ и АК приведены в табл. Инициатор динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК) квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме, температура плавления 103°C.

Химические сдвиги и мультиплетность сигналов ЯМР ¹³С АГХ, АК и их сополимера

Структура	Значения хим. сдвигов и мультиплетность ядер								
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹
	54,56	133,8	123,41	165,7	45,83	14,48	-	-	-
	131,36	127,6	171,41	-	-	-	-	-	-
	52,01	33,78	44,88	162,9	42,96	12,22	27,38	68,23	175,4

Растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [5] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с АК проводили в массе и растворе органических растворителей в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. При достижении

нужной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением. Осажденный сополимер отделяли из смеси центрифугированием. Очистку сополимеров проводили 3-кратным переосаждением из метанола в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при температуре 50°C до постоянной массы. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа. Скорость V_0 рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых до степени конверсии $\leq 10\%$.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Майо–Льюиса [6], Файнемана–Росса [7] и Келена–Тюдеша [8].

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе «Leco CHNS-9321P» (Нидерланды), навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находится в интервале 0,05–0,29%.

Спектры ИК сополимеров регистрировали на спектрометре IFS 66/SBruker в виде пленок из хлороформа.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «BrukerAM-400» (рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме «моно-резонанса». В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 ; внутренним стандартом служил тетраметилсилан.

Молекулярная масса сополимеров была определена методом ЭЖХ, используя хроматографический комплекс Dionex ULTIMATE 3000, оборудованный двумя колонками Acclaim (5 мкм) и рефрактометрическим детектором RefractoMax 521. Для определения молекулярных масс использовали узкодисперсные стандарты полистирола, диапазон молекулярных масс 500– $3 \cdot 10^5$.

Результаты и их обсуждение

Исследование сополимеризации АГХ с АК в области малых конверсий в присутствии инициатора ДАК показало, что в результате сополимеризации происходит образование статистических сополимеров. Зависимость состава сополимеров АГХ с АК от состава исходной мономерной смеси приведена на рис. 1. Из диаграммы состава сополимеров видно, что при сополимеризации АГХ с АК акриловая кислота более активна, и независимо от состава исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера. Значения эффективных констант сополимеризации АГХ с АК равны: $r_1 = 0,60 \pm 0,12$ и $r_2 = 1,06 \pm 0,21$.

Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы сополимеров АГХ с АК равны 23540 и 33900, индекс полидисперсности, равный 1,44, указывает на обрыв цепи преимущественно в результате рекомбинации радикалов роста.

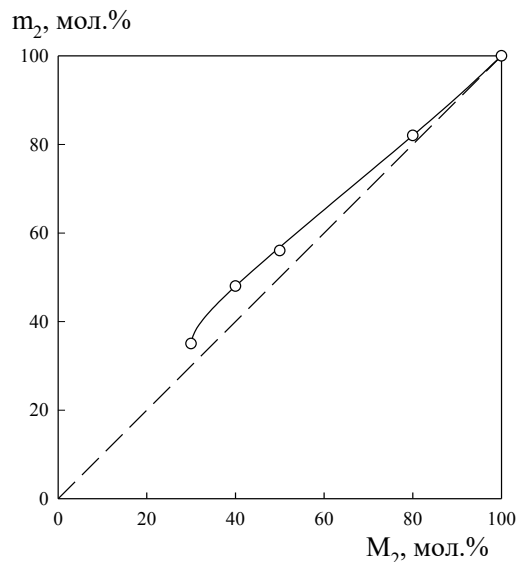


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АГХ с АК (M_2) от состава исходной мономерной смеси:

80°C, 3 мас.% ДАК

Кинетические исследования показали, что порядок реакции по инициатору равен 0,5, что

указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей и на отсутствие деградиционной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым мономерам [9, 10]. Порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) в системе АГХ с АК равен 1,9. Такое повышенное значение порядка реакции по мономеру наблюдалось ранее в работах по сополимеризации другой диаллиламмониевой соли – N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида [11–13] и нами при сополимеризации АГХ с винилацетатом, метакрилатами, малеиновой кислотой и малеимидами [14–17]. Такая специфическая зависимость скорости реакции от концентрации мономеров связана, прежде всего, с высокими значениями k_p за счет влияния электростатических взаимодействий ионогенных мономеров, а также высокой вязкостью системы даже на низких степенях превращения.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с АК в области малых конверсий показало, что с увеличением концентрации кислоты в исходной мономерной смеси скорость реакции заметно повышается (рис. 2).

Исследование структуры полученных полимеров проводили методом спектроскопии ЯМР ^{13}C (табл.). В результате внутримолекулярной циклизации сополимеризация АГХ с АК протекает с образованием симметричных стереоизомерных пирролидиниевых циклов в полимерной цепи, что согласуется с данными по сополимеризации АГХ с диоксидом серы, N-винилпирролидоном, винилацетатом, малеимидами, малеиновой кислотами, алкилметакрилатами [4, 14–18]. Полученные сополимеры растворимы в воде, спирте, ТГФ и ДМСО и не растворяются в ацетоне и диэтиловом эфире.

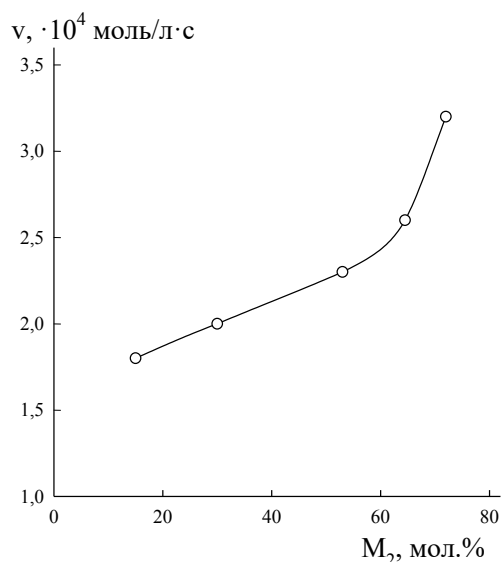


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ с АК (M_2) от состава исходной смеси мономеров: 80°C, 10^{-2} моль/л ДАК

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что АГХ вступает в реакцию радикальной сополимеризации с акриловой кислотой, сополимеризация протекает с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением звеньев в полимерной цепи. Результаты проведенных кинетических исследований свидетельствуют о сложном механизме реакции сополимеризации, на протекание которой оказывают влияние катионная природа АГХ и донорно-акцепторные взаимодействия разнополярных сомономеров.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Пермского края (грант № 19-43-590019-p_a).

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Список источников

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986. 157 с.
2. Сополимеры N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлорида с метакриловой кислотой проявляющие флокулирующие и обессоливающие свойства: а.с. 910664 СССР /Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трущин Б.Н., Пархамович Е.С. Заявитель Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева. – № 2918809/23-05, заявл. 29.04.1980, опубл. 07.03.1982, бюл. 9. – 5 с.
3. *Polyamphoteric polymeric retention aids*: pat 3639208 USA / Valery F.S., Jula R.I., Hoover M.F. Assignee Calgon Corporation. Appl. 709959, 4.03.1968, publ. 1.02.1972. 6 p.
4. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., и др. Активность диаллиламидо-бис(диэтиламино)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2007. Т. 49, № 7. С. 1293–1298.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 542 с.
6. Mayo F.R., Lewis F.J. Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate// Journal of the American Chemical Society. 1944. Vol. 66, № 9. P. 1594–1601. <https://doi.org/10.1021/ja01237a052>.
7. Fineman M., Ross S.D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // Journal of Polymer Science. 1950. Vol. 5, № 2. P. 259–284. <https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050210>.
8. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method// Journal of Macromolecular Science – Chemistry. 1975. Vol. 9, № 1. P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>.
9. Воробьева А.И., Прочухан Ю. А., Монаков Ю.Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2003. Т. 45, № 12. С. 2118–2136.
10. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. Полимеризация аллиловых соединений // Успехи химии. 1970. Т. 39, № 2. С. 276–303.
11. Топчиев Д.А., Бикашева Г.Т., Мартыненко А.И. и др. Радикальная полимеризация галоидных солей диалкил-диаллиламмония в водных растворах // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. Т. 22, № 4. С. 269–272.
12. Topčiev D.A., Malkanduev Ju.A., Koršak Ju.V., et al. Kinetics of free radical polymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallyl-ammonium-chloride in concentrated aqueous solution // Acta Polymerica. 1985. Vol. 36, № 7. P. 372–374. <https://doi.org/10.1002/actp.1985.010360707>.
13. Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., и др. Сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1999. Т. 41, № 4. С. 726–729.

14. Горбунова М.Н., Ощепкова Т.Е. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с винилацетатом // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2009. Т. 51, № 10. С. 1830–1835.
15. Горбунова М.Н. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-замещенными малеимидами // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2010. Т. 52, № 8. С. 1515–1522.
16. Горбунова М.Н., Карманов В.И. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2011. Т. 53, № 4. С. 593–596.
17. Горбунова М.Н., Борисова И.А. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с алкилметакрилатами // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т. 58, № 6. С. 440–449.
18. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Толстиков А.Г. Сополимеризация N-винилпирролидона с 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлоридом // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 7. С. 1219–1221.

Информация об авторах

Марина Николаевна Горбунова, доктор химических наук, доцент, кафедра биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15); старший научный сотрудник, лаборатория биологически активных соединений, «ИТХ УрО РАН» (614013, г. Пермь, ул. Королева, 3), mngorb@yandex.ru.

Александр Александрович Мальцев, студент, кафедра биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), al.maltsv@gmail.com.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 17 марта 2022 г; одобрена 1 апреля 2022 г; принята к публикации 27 мая 2022 г.

References

1. Bekturov, E.A., Kudaibergenov, S. and Khamzamalina, R.E. (1986) *Kationnyye polimery* [Cationic polymers], Nauka, Alma-Ata. (In Russ.)
2. Topchiev, D.A., Kaptsov, N.N., Gudkova, L.A., Kabanov, V.A., Martynenko, A.I., Truschin, B.N. and Parhamovich, E.S. (1982) *Copolimery N,N-dialkil-N,N-diallilammoniy khlorida s metakrilovoy kislotoy proyavlyayushchiye flokkuliruyushchiye i vysalivayushchiye svoystva* [Copolymers of N,N-dialkyl-N,N-diallylammonium chloride with methacrylic acid exhibiting flocculating and salting out properties], USSR, Pat. 910664. (In Russ.).
3. Valery, F.S., Jula, R.I. and Hoover, M.F. (1972) *Polyamphoteric polymerc retention aid*, USA, Pat. 3639208.

4. Vorob'eva, A.I., Sagitova, D.R., Gorbunova, M.N., Muslukhov, R.R., Kolesov, S.V., Tolstikov, A.G. and Monakov, Yu.B. (2007) "Activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride in radical polymerization reactions", *Polymer Science. Series B*, vol. 49, № 7–8, pp. 172–176.
5. Gordon, A.J. and Ford, R.A. (1972) *Sputnik khimika* [The chemist's companion], Mir, Moscow.
6. Mayo, F.R. and Lewis, F.J. (1944) "Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 66, pp. 1594–1601.
7. Finemann, M. and Ross, S.D. (1950) "Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization", *Journal of Polymer Science*, vol. 5, pp. 259–284.
8. Kelen, T. and Tüdös, F. (1975) "Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method", *Journal of Macromolecular Science – Chemistry*, vol. 9, no. 1, pp. 1–27.
9. Vorob'eva, A.I., Prochukhan, Yu.A. and Monakov, Yu.B. (2003) "Allyl compounds in radical polymerization reactions", *Polymer Science. Series C*, vol. 45, no. 12, pp. 2118–2136.
10. Volodina, V.I., Tarasov, A.I. and Spassky, S.S. (1970) "Polymerization of allyl compounds", *Russian Chemical Reviews*, vol. 39, no. 2, pp. 276–303. (In Russ.)
11. Topchiev, D.A., Bikasheva, G.T., Martynenko, A.I., Kaptsov, N.N., Gudkova, L.A. and Kabanov, V.A. (1980) "Radical polymerization of dialkyldiallylammonium halide salts in aqueous solutions", *Polymer Science. Series B*, vol. 22, no. 4, pp. 269–272. (In Russ.)
12. Topčiev, D.A., Malkanduev, Ju.A., Koršak, Ju.V., Mikitaev, A.K. and Kabanov, V.A. (1985) "Kinetics of free radical polymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallyl-ammonium-chloride in concentrated aqueous solution", *Acta Polymerica*, vol. 36, no. 7, pp. 372–374.
13. Vorob'eva, A.I., Gaisina, H.A., Vasil'eva, E.V. and Prochukhan, Yu.A. (1999) "Copolymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride with maleic acid", *Polymer Science. Series B*, vol. 41, no. 4, pp. 726–729. (In Russ.)
14. Gorbunova, M.N. and Oshchepkova, T.E. (2009) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with vinylacetate", *Polymer Science. Series B*, vol. 51, no. 9–10, pp. 345–400.
15. Gorbunova, M.N. (2010) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with N-substituted maleimides", *Polymer Science. Series B*, vol. 52, no. 7–8, pp. 473–479.
16. Gorbunova, M.N. and Karmanov, V.I. (2011) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with maleic acid", *Polymer Science. Series B*, vol. 53, no. 4, pp. 162–165.
17. Gorbunova, M.N. and Borisova, I.A. (2016), "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride and alkyl methacrylates", *Polymer Science. Series B*, vol. 58, no. 6, pp. 650–658.
18. Gorbunova, M.N., Vorob'eva, A.I., Sagitova, D.R. and Tolstikov, A.G. (2008), "Copolymerization of N-vinylpyrrolidone with 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride", *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 81, no. 7, pp. 1299–1301.

Information about the authors

Marina N. Gorbunova, Doctor of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University (15, Bukirevast., Perm, Russia, 61990); Senior Researcher, Laboratory of biological active compounds, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Korolevast., Perm, Russia, 614013), mngorb@yandex.ru

Aleksandr A. Maltsev, Student, Department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University (15, Bukirevast., Perm, Russia, 61990), al.maltsv@gmail.com.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 17 March 2022; approved after reviewing 01 April 2022; accepted 27 May 2022.

Научная статья

УДК 543.632.9 +543.422.3-76

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-107-116>

Физико-химические свойства N-бензоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина

Юлия Борисовна Ельчищева, Софья Ивановна Уланова, Петр Тимофеевич Павлов
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Работа посвящена исследованию физико-химических и поверхностно-активных свойств N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) для оценки возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов. Методами спектрофотометрии, рефрактометрии и гравиметрии изучена растворимость реагента в этаноле, 0,1 моль/л растворе КОН, толуоле, хлороформе, гексане. Кислотно-основные равновесия в растворах реагента и гидролитическая устойчивость исследованы спектрофотометрическим методом. БФСГ не проявляет поверхностной активности на границе раздела жидкость-газ.

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

Для цитирования: Ельчищева Ю.Б., Уланова С.И., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-бензоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 107–116. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-107-116>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-107-116>

Physico-chemical properties of N-benzoyl-N'-(phenylsulfonyl) hydrazine

Yuliya B. Elchishcheva, Sofiya I. Ulanova, Petr T. Pavlov

Perm State University, Perm Russia

Abstract. The work is devoted to the study of the physicochemical and surface-active properties of N-(benzoyl)-N'-(phenylsulfonyl) hydrazine (BPSH) to assess the possibility of using the reagent in the processes of concentration of non-ferrous metal ions. The solubility of the reagent in ethanol, 0,1 mol/l KOH solution, toluene, chloroform, and hexane was studied by spectrophotometry, refractometry, and gravimetry. Acid-base equilibria in reagent solutions and hydrolytic stability were studied by spectrophotometric method. BPSH does not show surface activity at the liquid-gas interface.

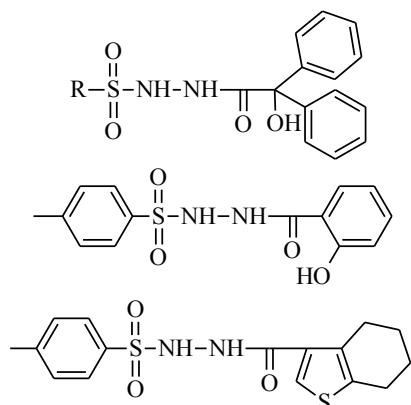
Key words: acylsulfonylhydrazines; physico-chemical properties; organic ligands; solubility; UV-spectrometry.

For citation: Elchishcheva Yu.B., Ulanova S.I., Pavlov P.T. (2022) “Physico-chemical properties of N-benzoyl-N'-(phenylsulfonyl) hydrazine”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 107–116. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-107-116>.



Интерес к ацильным производным сульфогидразидов связан с широкой и многогранной сферой их применения: поверхностно-активные вещества, антиоксиданты, вулканизирующие агенты, основа источников питания в радиоэлектронной технике, фунгициды, медицинские препараты [1–3]. Отмечены отечественные исследования по изучению биологической активности ряда сульфонилгидразидов двухосновных кислот [4].

К одним из первых отечественных работ, посвященных изучению физико-химических свойств ацилсульфонилгидразинов (АСГ), можно отнести исследования Н.Е. Воробьевой с сотрудниками [5, 6]. Были синтезированы и изучены физико-химические свойства следующих ацилсульфонилгидразинов:



Исследованные ацилсульфонилгидразины предложены в качестве реагентов для экстракционно-спектрофотометрического определения осмия(VI) [7].

К настоящему времени АСГ зарекомендовали себя как перспективные хелатообразующие лиганды, образующие при комплексообразовании флотоактивные комплексы [8]. Л.Г. Чекановой 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 $R = H, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_8H_{15}, C_{10}H_{21},$

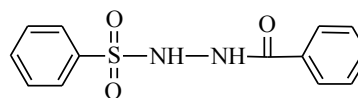
$C_{12}H_{25}$ [9]. Показана возможность использования АСГ в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов [10].

Авторами [11] изучены физико-химические свойства N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-тозил)гидразина (НППТ), представителя исследуемого ряда N-ацил-N'-(п-тозил)гидразинов, 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.

Целью настоящей работы было исследование физико-химических свойств N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) с целью определения возможности применения реагента в процессах концентрирования цветных металлов.

Объекты и методы исследования

Исследуемый реагент можно представить следующей формулой:



В работе использовали $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольный раствор БФСГ, точную концентрацию которого устанавливали кондуктометрическим титрованием 0,1 моль/л раствором КОН [12]; растворы гидроксида калия (моль/л: 1,0; 0,1; 0,01); аммиака (моль/л: 2,0; 1,0; 0,1); растворители: этиловый спирт, гексан, толуол, хлороформ.

Для проведения спектрофотометрических исследований (определение растворимости БФСГ в 0,1 моль/л КОН; изучение гидролити-

ческой 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. Кондуктометрическое титрование на кондуктометре SEVENMULTIS70-K (Mettler Toledo, Швейцария). Для определения растворимости реагента в этиловом спирте измеряли показатель преломления на рефрактометре RE40D (MettlerToledo, Япония).

Растворимость БФСГ в толуоле, гексане и хлороформе определяли гравиметрическим методом, используя сушильный шкаф LOIP LF 60/350-VS1 и аналитические весы фирмы ACCULAB (США). Выявлено, что ацилсульфонилгидразины практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в этиловом спирте, поэтому поверхностное натяжение на границе раствор БФСГ–воздух измеряли последовательным разбавлением спиртовых растворов реагента сталагмометрическим методом [13]. Предварительно определяли поверхностное натяжение водно-спиртовых растворов без реагента.

Результаты и их обсуждение

Определение растворимости БФСГ. 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

этимися соображениями обусловлен выбор растворителей для БФСГ.

Для изучения растворимости реагента в 0,1 моль/л растворах КОН применяли спектрофотометрический метод [14]. С целью определения максимального светопоглощения сняты спектры раствора БФСГ в растворе КОН (рис.1).

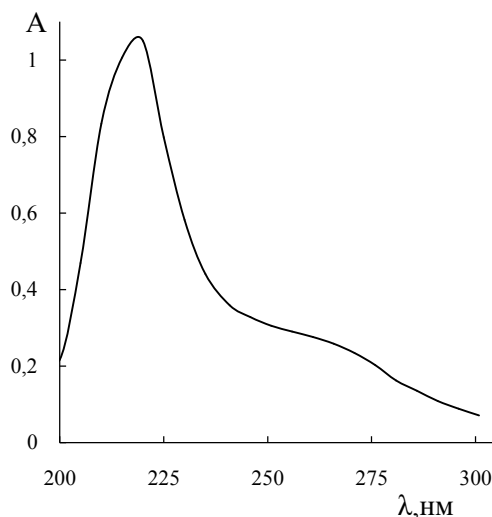


Рис.1. Спектр поглощения БФСГ в 0,1 моль/л КОН:
 $C_{\text{БФСГ}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см

При оптимальной длине волны (216 нм) построен градуировочный график (рис.2) для определения концентрации БФСГ. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Молярный коэффициент светопоглощения составляет $4,87 \cdot 10^4$ см²/моль. Для определения растворимости реагента 0,1 моль/л водный раствор КОН насыщали БФСГ, термостатировали при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Насыщенный раствор отфильтровывали через фильтр с синей лентой и после разбавления 0,1 моль/л раствором КОН фотометрировали при длине волны 216 нм в кварцевой кювете толщиной слоя 1,0 см.

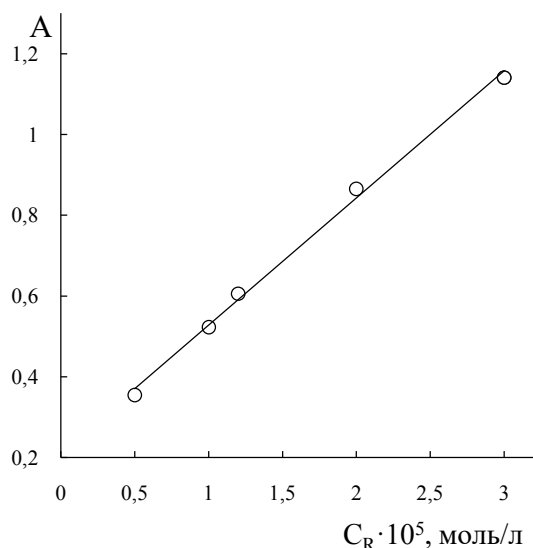


Рис.2. Градуировочный график для определения растворимости БФСГ в 0,1 моль/л растворе КОН:

$$\lambda = 216 \text{ нм}, l = 1,0 \text{ см}$$

$$(A = 0,315C_R + 0,212, R^2 = 0,996)$$

Для определения растворимости БФСГ в этиловом спирте применяли изотермический метод сечений профессора Р.В. Мерцлина [15]. Для создания серии смесей в стеклянные бюксы 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 бюк-

сах 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 $1 \cdot 10^{-4}$. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.

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

Таблица 1

Растворимость соединения БФСГ в некоторых средах при 20°C , моль/л (г/л)

EtOH	0,1 моль/л КОН	Толуол	Хлороформ	Гексан
$7,38 \cdot 10^{-2}$ (20,4)	$1,63 \cdot 10^{-2}$ (4,50)	$4,30 \cdot 10^{-3}$ (1,20)	$2,03 \cdot 10^{-2}$ (5,60)	-

В табл. 1 представлены результаты исследования растворимости реагента. Наблюдается хорошая растворимость БФСГ в 0,1 моль/л растворе КОН, этиловом спирте и хлороформе; реагент умеренно растворим в толуоле и практически не растворим в гексане. Полученные результаты показали, что реагент может использоваться в процессах флотации и экстракции.

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 [16]. Зарегист-

рированы спектры поглощения растворов реагента при разных значениях рН (рис.3).

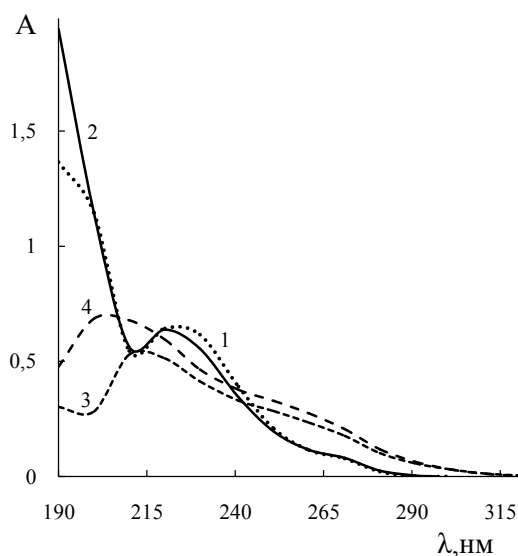


Рис. 3. Спектры поглощения растворов БФСГ в воде в зависимости от рН: 1 – 2,92; 2 – 6,23; 3 – 11,7; 4 – 13,5. $C_{\text{БФСГ}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Спектры поглощения растворов реагента в кислой, нейтральной и щелочной областях отличаются, что подтверждает существование молекулярной и ионизированных форм реагента. Наибольшая разница в светопоглощении для растворов БФСГ находится в интервале 225–235 нм.

Для определения значений pK_a реагента построена зависимость оптической плотности растворов БФСГ от рН раствора при длине волны 225 нм, на которой зафиксированы два

перегиба, соответствующие диссоциации БФСГ. Первый перегиб наблюдается в области $pH = 6,7-9,4$, соответствующий диссоциации реагента по I ступени, второй перегиб – в области $pH = 12,6-13,3$, соответствующий диссоциации реагента по II ступени (рис. 4).

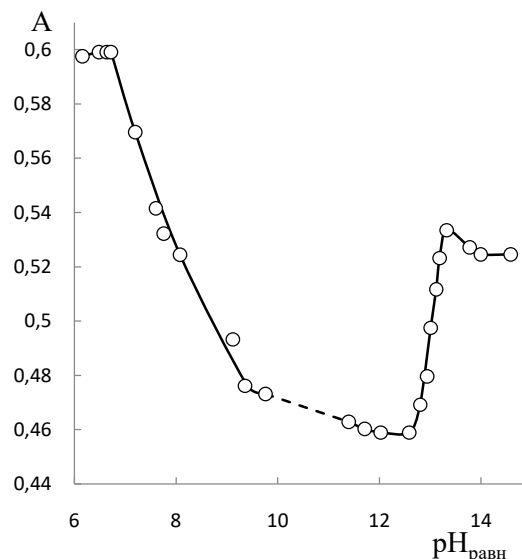
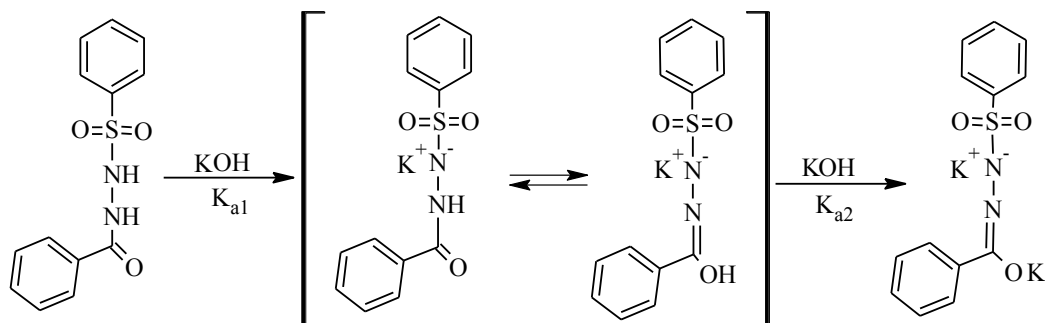


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов БФСГ от $pH_{\text{равн}}$: $C_{\text{БФСГ}} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 225$ нм, $l = 1,0$ см

Процесс кислотной диссоциации сульфонилидразидов сопровождается первоначальным отрывом протона $NHSO_2$ -фрагмента за счет большего акцепторного действия SO_2 по сравнению с группой CO [17]. Поэтому процесс диссоциации реагента в общем виде можно представить следующей схемой:



Рассчитанные и обработанные методом математической статистики значения констант диссоциации составили: $pK_{a1} = 7,88 \pm 0,35$ и

$pK_{a2} = 13,01 \pm 0,59$ при $n = 5$ и $P = 0,95$. Можно сделать вывод, что БФСГ является слабой двухосновной кислотой и комплексообразование

с ионами цветных металлов преимущественно происходит в слабощелочных и щелочных средах.

Определение устойчивости к гидролизу в щелочных средах

Для проведения флотации важным условием является достаточная устойчивость реагента. 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 [18]. Раствор БФСГ ($2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в 0,1 моль/л растворе КОН выдерживали при комнатной температуре в течение двух часов. Изменение концентрации реагента определяли

через 15, 30, 45, 60 минут. Исследуемые растворы реагента фотометрировали на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны – 216 нм. Расчет степени гидролиза БФСГ 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.

На протяжении часа качественный состав изучаемого раствора БФСГ был постоянен, что подтверждают идентичные спектры поглощения ($\lambda = 216$ нм). Зависимость степени гидролиза от времени выдерживания раствора реагента отображена в табл. 2.

Таблица 2

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

($C_{\text{БФСГ}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 216$ нм; $\tau = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

τ , мин	15	30	45	60
A	0,599	0,563	0,505	0,495
α , %	11,4	16,7	25,3	26,8

Изучение поверхностно-активных свойств и пенообразования

Адсорбцию БФСГ на границе раздела водно-спиртовой раствор–воздух изучали с помощью стагамометрического метода. [19]. Поскольку реагент ограниченно растворим в воде, поверхностное натяжение на границе раствор БФСГ–воздух измеряли путем последовательного разбавления 0,1 моль/л спиртового раствора реагента 0,1 моль/л раствором КОН. В интервале концентраций $2,5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л БФСГ не снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор–воздух, поэтому его нельзя отнести к ПАВ. При проведении флотации важным фактором являются характер

и свойства образующихся пен. Вследствие этого интерес представляет изучение устойчивости образующихся пен, и изменение их объема во времени [20]. При концентрации реагента $1,25 \cdot 10^{-3} - 3,90 \cdot 10^{-5}$ моль/л устойчивых пен не образуется. Поэтому при проведении флотации, возможно, потребуется введение дополнительного пенообразователя.

Заключение

Для БФСГ изучены физико-химические свойства, необходимые для оценки возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов, в частности, экстракции и флотации.

Определена растворимость БФСГ в воде, 0,1 моль/л щелочных растворах, хлороформе, этиловом спирте, гексане и толуоле. Лучшая растворимость реагента отмечена в случае спиртовых, щелочных растворов и хлороформе.

Исследованы кислотно-основные свойства БФСГ. Рассчитанные и обработанные методом математической статистики значения констант диссоциации составили: $pK_{a1} = 7,88 \pm 0,35$ и $pK_{a2} = 13,01 \pm 0,59$. Показано, что исследуемый реагент – слабая двухосновная кислота. Можно

предположить, что комплексообразование БФСГ с ионами цветных металлов должно происходить в щелочных и аммиачных средах.

Спектрофотометрические исследования гидролитической устойчивости показали, что степень гидролиза после 60 мин в 0,1 моль/л КОН при 20°C составила 26,8 %.

Исследуемый реагент практически не проявляет поверхностной активности при введении его в интервале концентраций $2,5 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, поэтому его нельзя отнести к ПАВ.

Список источников

1. Marques S.M., Abate C.C., Chaves S., et al. New bifunctional metalloproteinase inhibitors: an integrated approach towards biological improvements and cancer therapy // Journal of Inorganic Biochemistry. 2013. Vol. 127. P. 188–202. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.03.003>.
2. Ariesan V., Michaela P., Aurelia M. Darstellung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derivaten // Archiv der Pharmazie. 1972. Vol. 305. P. 99–200. <https://doi.org/10.1002/ardp.19723050308>.
3. Shyam K., Penketh P.G., Divo A.A., et al. Synthesis and evaluation of 1-acyl-1,2-bis(methylsulfonyl)-2-(2-chloroethyl)hydrazines as antineoplastic agents // Journal of Medicinal Chemistry. 1993. Vol. 36. № 23. P. 3496–3502. <https://doi.org/10.1021/jm00075a002>.
4. Зверева О.В., Милютин А.В., Бобровская О.В., Одегова Т.Ф. Синтез, противовоспалительная и антибактериальная активность β -N-(галогенбензоил) и β -N-(4-метилфенилсульфонил)-гидразидов 4-арил-2-гидрокси-4-оксо-2-бутеновых (ароилпировиноградных) кислот // Химико-фармацевтический журнал. 2004. Т. 38, № 2. С. 32–33.
5. Воробьева Н.Е. Ацилсульфонилгидразины – реагенты на осмий: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Рига, 1989. 17 с.
6. Воробьева Н.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. N'-бензилоил-N-(сульфонил)гидразины – эффективные реагенты на осмий // Журнал аналитической химии. 1991. Т.46, №6. С.1088–1092.
7. Воробьева Н.Е., Живописцев 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.
8. 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.
9. Ельчищева Ю.Б., Кириевская В.О., Павлов П.Т., и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства ацилсульфонилгидразинов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Т. 7, №. 2. С. 92–101.

10. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А., и др. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(п-толуол-сульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. № 12. С. 7547–7559.
11. Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. Физико-химические свойства N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, № 3. С. 212–218.
12. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю., и др. Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических карбоновых кислот кондуктометрическим титрованием // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 5. С. 496–499.
13. Щукин Е.Д., Амелина Е.А., Перцов А.В. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 348 с.
14. Булатов М. И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа М.: Химия, 1986. 431 с.
15. 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.
16. Бернштейн. И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
17. Черных В.П., Макурина В.И. Реакционная способность замещенных амидов и гидразидов ароматических сульфокислот // Реакционная способность органических соединений. 1977. Т. XIV, № 1 (49). С. 106–115.
18. Ельчищева Ю.Б. Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
19. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1979.
20. Елесина В.В., Балабанова С.С., Верещагин А.Л. Получение и изучение устойчивости пен. Бийск: БТИ АлтГТУ, 2018. 17 с.

Информация 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

Софья Ивановна Уланова, студент, кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), sofiaulanova1999@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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 03 апреля 2022 г.; одобрена 20 мая 2022 г.; принята к публикации 27 мая 2022 г.

References

1. Marques, S.M., Abate, C.C., Chaves, S., Marques, F., Santos, I., Nuti, E., Rossello, A. and Santos, M.A. (2013) “New bifunctional metalloproteinase inhibitors: an integrated approach towards biological improvements and cancer therapy”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 127, pp. 188–202.
2. Ariesan, V., Michaela, P. and Aurelia, M. (1972) “Darstellung von Acylsulfonyl-Hydrazin-Derivaten”, *Archiv der Pharmazie*, vol. 305, pp. 99–200.
3. Shyam, K., Penketh, P.G., Divo, A.A., Loomis, R.H., Rose, W.C. and Sartorelli, A.C. (1993) “Synthesis and evaluation of 1-acyl-1,2-bis(methylsulfonyl)-2-(2-chloroethyl)hydrazines as antineoplastic agents”, *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 36. № 23, pp. 3496–3502.
4. Zvereva, O.V., Milyutin, A.V., Bobrovskaya, O.V. and Odegova, T.F. (2004) “Synthesis, anti-inflammatory and antibacterial activity of β -N-(halogenbenzoyl) and β -N-(4-methylphenylsulfonyl)-hydrazides of 4-aryl-2-hydroxy-4-oxo-2-butenoic (aroylpyruvic) acids”, *Chemical Pharmaceutical Journal*, vol. 38, no. 2, pp. 32–33. (In Russ.).
5. Vorobieva, N.E. (1989) Acylsulfonylhydrazines – reagents for osmium”, PhD dissertation, Riga, USSR. (In Russ.).
6. Vorobieva, N.E., Pavlov, P.T. and Zhivopistsev, V.P. (1991) “N'-benzoyl-N-(sulfonyl)hydrazines are effective reagents for osmium”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 6, pp. 1088–1092. (In Russ.).
7. Vorobieva, N.E., Zhivopistsev, V.P. and Pavlov, P.T. (1989) “Extraction-photometric determination of osmium (VI) by N'-(p-toluenesulfonyl)benzoic acid hydrazide”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 64, no. 3, pp. 467–471. (In Russ.).
8. Voronkova, O.A., Chekanova, L.G., Scherban, M.G., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and 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 Russ.).
9. Yelchischeva, Yu.B., Kirievskaya, V.O., Pavlov, P.T. and Chalova, Yu.I. (2016) “Physicochemical and complexing properties of acylsulfonylhydrazines”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 92–101. (In Russ.).
10. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Baigacheva, E.V. and Alekhina, Yu.V. (2011) “Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions with N-acyl-N'-(p-toluene-sulfonyl) hydrazines”, *Khimicheskaya Tehnologiya*, no. 12, pp. 754–759. (In Russ.).
11. Vasiliev, V.S., Yelchishcheva, Yu.B., Pavlov, P.T. and 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 Russ.).
12. Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Gusev, V.Yu. and 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 Russ.).
13. Shchukin, E.D., Amelina, E.A. and Pertsov, A.V. (1982) *Kolloidnaya Khimiya* [Colloidal Chemistry], Moscow State University Publishing, Moscow. (In Russ.).

14. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986) *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance on photometric methods of analysis], Moscow, Khimiya. (In Russ.).
15. 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 multicomponent systems], Saratov University, Saratov. (In Russ.).
16. Bernstein, I.Ya., Kaminsky, Yu.L. (1986) *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy khimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry], Leningrad, Khimiya. (In Russ.).
17. Chernykh, V.P., Makurina, V.I. (1977) "Reactivity of substituted amides and hydrazides of aromatic sulfonic acids", *Reactivity of Organic Compounds*, vol. XIV, no. 1, pp. 106–115. (In Russ.).
18. Yelchischeva, Yu.B. (2008) Equilibrium in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with nonferrous metal ions, Ph.D. dissertation, Perm, Russia. (In Russ.).
19. Abramzon, A.A., Bocharov, V.V. and Gaevoy, G.M. (1979) *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva* [Surfactants], Leningrd, Khimiya. (In Russ.).
17. Elesina, V.V., Balabanova, S.S., Vereshchagin. A.L. (2018) *Polucheniye i izucheniye ustoychivosti pen* [Obtaining and studying the stability of foams], Biysk, Altay State Technical University. (In Russ.).

Information about the authors

Yulia B. Elchischeva, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), anali-tik1973@mail.ru.

Sofia I. Ulanova, student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), sofiaulanova1999@gmail.com

Petr T. Pavlov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), pavlovpt@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 03 April 2022; approved after reviewing 20 May 2022; accepted 27 May 2022

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.

Обзорные статьи публикуются только после предварительного согласования тематики с Редакцией журнала. Запросы для написания обзоров просьба направлять на электронную почту chemvestnik@yandex.ru.

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 некорректные заимствования в системе «Антиплагиат», результаты проверки направляются рецензентам по их запросу. Статьи, оформленные с нарушением настоящих правил, возвращаются авторам без рассмотрения по существу.

Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются одностороннему слепому рецензированию. 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 опубликования авторам по электронной почте высылается электронный оттиск 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, chemvestnik@yandex.ru. К статье должны быть приложены сканы сопроводительных документов: заключения о возможности открытого опубликования; лицензионный договор, подписанный всеми авторами. Образец договора размещен на сайте журнала в разделе «Правила для авторов» <http://press.psu.ru/index.php/chem/Guidelines>, 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 MicrosoftOfficeWord. 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 TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – полторный. 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 журнала в разделе «Правила для авторов» <http://press.psu.ru/index.php/chem/Guidelines> 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 O, 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 TimesNew 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 шрифтом, кегль (размер шрифта) – 11 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 7,5–8,0 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) – 11 пт и форматируются по центру. Вставка рисунков без подрисуночных подписей не допускается.

Структура рукописи

Первая страница рукописи оформляется следующим образом:

- Тип статьи (научная статья / обзорная статья).
- Индекс Универсальной десятичной классификации (УДК).

– Название статьи. По возможности следует исключить использование аббревиатур, математических и специальных символов.

– Авторы, 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.

– Аннотация / Abstract 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 / Key words (от 3 до 6) характеризующие тематику статьи и не повторяющие ее название. Перечисляются через точку с запятой, в конце точка не ставится.

Далее приводятся все указанные данные на английском языке.

Основное содержание статьи рекомендуется систематизировать на разделы: Введение, Теоретический анализ, Объекты и методы, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение, Заключение.

После заключения приводится *Список источников*, который формируется в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008.

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».

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

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).

Далее приводится раздел «*Сведения об авторах*», в котором указывают полное ФИО каждого автора, его ученая степень, ученое звание, должность, место работы, идентификатор ORCID (если имеется), электронная почта автора.

После сведений об авторах приводится раздел «*Авторский вклад*», который не является обязательным. Однако, рецензент или редакция может попросить конкретизировать вклад каждого автора в представленную к публикации рукопись.

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

Далее в статье приводятся «*References*» оформленный в соответствии с Harvard Style и переводы на английский язык разделов Сведения об авторах (Information about the authors), Авторский вклад (Contribution of the authors) и Конфликт интересов (Conflicts of interests).

Оформление списка литературы

В соответствии с требованиями баз цитирования в конце рукописи необходимо приводить два списка – «Список литературы» и «References», которые располагаются 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 опублико-

ванные 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 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).

3. 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).

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., Elokho, 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 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 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 12 (2022)

Выпуск 2

Редактор *Е.В. Шумилова*
Корректор *В.Е. Пирожкова*
Компьютерная верстка *А.М. Елохов*
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 22.06.2022. Выход в свет 28.06.2022
Формат 60x84¹/₈. Усл. печ. л. 6,74. Тираж 500 экз. Заказ 111



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 и по подписке.

Подписка на журнал осуществляется онлайн на сайте
«Пресса России. Объединенный каталог». Подписной индекс 41026.