

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

Том 9 (2019)
Выпуск 4

Научный журнал
Основан в 2011 году
Выходит 4 раза в год

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

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

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

Tom 9 (2019)
Vyпуск 4

Nauchnyy zhurnal
Osnovan v 2011 godu
Vykhodit 4 raza v god

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

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

**Bulletin of Perm University.
CHEMISTRY**

Volume 9 (2019)
Issue 4

Scientific journal
Founded in 2011
Published 4 times a year

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

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

Главный редактор журнала:

Зубарев Михаил Павлович,

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

Пермского государственного национального исследовательского университета

© Редакционная коллегия, 2019

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

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Ашихмина Тамара Яковлевна,

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

Балакирев Владимир Федорович,

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

Бузулюков Виктор Иванович,

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

Васин Виктор Алексеевич,

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

Введенский Александр Викторович,

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

Вигдорovich Владимир Ильич,

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

Данилов Вячеслав Петрович,

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

Долганов Александр Викторович,

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

Ильин Константин Кузьмич,

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

Ким Дмитрий Гыманович,

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

Майстренко Валерий Николаевич,

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

Решетников Сергей Максимович,

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

Сайкова Светлана Васильевна,

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

Стрельников Владимир Николаевич,

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

Улахович Николай Алексеевич,

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

Сафармамадов Сафармамад Муборашоевич,

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

EDITORIAL BOARD

Ashikhmina Tamara Yakovlevna,

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

Balakirev Vladimir Fedorovich,

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

Buzulukov Viktor Ivanovich,

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

Vasin Viktor Alekseevich,

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

Vvedenskiy Aleksandr Viktorovich,

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

Vigdorovich Vladimir Il'ich,

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

Danilov Vyacheslav Petrovich,

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

Dolganov Aleksandr Viktorovich,

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

Il'in Konstantin Kuz'mich,

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

Kim Dmitriy Gymnanovich,

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

Maystrenko Valeriy Nikolaevich,

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

Reshetnikov Sergey Maksimovich,

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

Saykova Svetlana Vasil'evna,

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

Strel'nikov Vladimir Nikolaevich,

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

Ulakhovich Nikolay Alekseevich,

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

Safarmamadov Safarmamad Muborashoevich,

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Дегтев Михаил Иванович,

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

Зубарев Михаил Павлович,

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

Кетов Александр Анатольевич,

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

Котегов Виктор Петрович,

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

Кудряшова Ольга Станиславовна,

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

Мазунин Сергей Александрович,

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

Масливец Андрей Николаевич,

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

Машевская Ирина Владимировна,

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

Некрасов Денис Денисович,

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

Рогожников Сергей Иванович,

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

Шейн Анатолий Борисович,

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

Шкляев Юрий Владимирович,

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

Шуров Сергей Николаевич,

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

EDITORIAL STAFF

Degtev Mikhail Ivanovich,

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

Zubarev Mikhail Pavlovich,

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

Ketov Alexandr Anatol'evich,

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

Kotegov Viktor Petrovich,

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

Kudryashova Ol'ga Stanislavovna,

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

Mazunin Sergey Aleksandrovich,

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

Maslivets Andrey Nikolaevich,

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

Mashevskaya Irina Vladimirovna,

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

Nekrasov Denis Denisovich,

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

Rogozhnikov Sergey Ivanovich,

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

Shein Anatoliy Borisovich,

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

Shklyayev Yuriy Vladimirovich,

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

Shurov Sergey Nikolaevich,

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

СОДЕРЖАНИЕ

О.С. Кудряшова, А.М. Елохов Изучение тройных расслаивающихся систем методом сечений	320
Н.С. Кистанова, А.И. Белослудцева Исследование моновариантного равновесия в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C	331
В.С. Корзанов Окисление золота броматом калия	337
М.И. Дегтев, А.А. Юминова, В.П. Кузалбаева Экстракция макроколичеств молибдена (VI) в системах без органического растворителя	342
В.С. Васильев, Ю.Б. Ельчищева, П.Т. Павлов, Л.Г. Чеканова Комплексообразование N (2,2 диметилпропаноил) N' П толуолсульфонилгидразина с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II) и Zn (II) в аммиачных средах	351
Л.Г. Чеканова, С.А. Заболотных, А.В. Харитонова, Ю.Б. Ельчищева, Е.С. Юровских Гидразиды разветвленных карбоновых кислот – реагенты для флотационного извлечения минералов цветных металлов	359
И.В. Петухов, В.И. Кичигин, С.С. Мушинский, Д.И. Сидоров, О.Р. Семенова Влияние плазменной обработки поверхности кристаллов ниобата лития на процесс протонного обмена в расплавах бензойной кислоты	371
В.И. Кичигин Катодное восстановление кислорода на платиновом электроде в нейтральных растворах в области предельного диффузионного тока. Влияние состояния поверхности электрода	380
Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов, М.В. Дмитриев, Т.Д. Вербицкая, Д.П. Зверев Синтез и строение 9',10'-диметокси-7',11b'-дигидро-2'H,4'H,6'H-диспиро[циклогептан-1,1'-пиридо[2,1-A]изохинолин-3',1''-циклогептан]-2',4'-диона	391
А.В. Рыбакова, Д.Г. Ким, М.В. Морозова, А.В. Герасенко Синтез 3-алкенил(пропаргил)сульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазинов и их исследование методами ЯМР и масс-спектрометрии	396
Н.Б. Поспелова, А.Р. Галеев, А.Н. Васянин, И.Г. Мокрушин ЯМР-анализ замещенных сульфнилфторидов	407
Д.И. Пчелинцева, Д.Н. Лукманова, Я.И. Приходько, П.Т. Павлов, И.В. Машевская, С. Чаудхари Взаимодействие 3-ароил-1H-пирроло[2,1-c][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиофенами Гевальда	416

CONTENTS

O.S. Kudriashova, A.M. Elokhov Study of the triple stratifying systems by the section method	320
N.S. Kistanova, A.I. Belosludtseva The investigation of monovariant phase equilibrium for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C	331
V.S. Korzanov Oxidation of gold by potassium bromate	337
M.I. Degtev, A.A. Iuminova, V.P. Kuzalbaeva Extraction of molybdenum (VI) macroamounts in systems without organic solvent	342
V.S. Vasilev, Iu.B. Elchishcheva, P.T. Pavlov, L.G. Chekanova The complex formation of N (2,2 dimethylpropanoyl) N' P toluenesulfonylhydrazine with Cu(II), Co(II), Ni(II) AND Zn(II) ions in ammonia solutions	351
L.G. Chekanova., S.A. Zabolotnykh, A.V. Kharitonova, Iu.B. Elchishcheva, E.S. Iurovskikh Branched carboxylic acids hydrazides – reagents for flotation recovery of non-ferrous minerals	359
I.V. Petukhov, V.I. Kichigin, S.S. Mushinskii, D.I. Sidorov, O.R. Semenova The influence of plasma treatment of lithium niobate crystal surface on the proton exchange process in molten benzoic acid	371
V.I. Kichigin The cathodic reduction of oxygen at platinum electrode in neutral solutions in the region of limiting current. Effect of the state of electrode surface	380
E.A. Nikiforova, N.F. Kirillov, M.V. Dmitriev, T.D. Verbitskaia, D.P. Zverev Synthesis and structure of 9',10'-dimethoxy-7',11B'-dihydro-2'H,4'H,6'H-dispiro[cycloheptane-1,1'-pyrrolo[2,1-A]isoquinoline-3',1''-cycloheptane]-2',4'-dione	391
A.V. Rybakova, D.G. Kim, M.V. Morozova, A.V. Gerasenko Synthesis of 3-alkenil (propargyl) sulfanyl-5,6-diphenyl-1,2,4-triazines and their investigation by NMR and mass spectrometry	396
N.B. Pospelova, A.R. Galeev, A.N. Vasianin, I.G. Mokrushin NMR analysis of substituted sulfonylfluorides	407
D.I. Pchelintseva, D.N. Lukmanova, J.I. Prihodko, P. T. Pavlov, I.V. Mashevskaya, S. Chaudhary Reactions of 3-aryloxy-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with Gewald thiophenes	416

УДК 544.344

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-320-330

О.С. Кудряшова¹, А.М. Елохов^{1,2}¹Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия**ИЗУЧЕНИЕ ТРОЙНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ МЕТОДОМ СЕЧЕНИЙ**

Представлены результаты изучения фазовых равновесий в тройных системах с расслаиванием с помощью метода сечений. Показаны возможности и преимущества данного метода при определении положения бинодальной кривой, нод и критической точки области расслаивания. Приведены фазовые диаграммы систем с расслаиванием и монотектикой, с замкнутой областью расслаивания, а также псевдотройной системы, одним из компонентов которой является техническое ПАВ.

Ключевые слова: метод сечений; тройные системы; расслаивание; фазовая диаграмма**O.S. Kudryashova¹, A.M. Elokhov^{1,2}**¹Institute of Natural Science, Perm State University, Perm, Russia³Perm State University, Perm, Russia**STUDY OF THE TRIPLE STRATIFYING SYSTEMS BY THE SECTION METHOD**

The results of the study of phase equilibria in triple systems with delamination using the section method are presented. The possibilities and advantages of the method in determining the position of the binodal curve, nodes and the critical point of the delamination area are shown. The phase diagrams for the systems with delamination and monotectic, with a closed-loop delamination region, as well as pseudotriple system, one component of which is technical-grade surfactant, are presented.

Keywords: section method; triple systems; delamination; phase diagram

Метод сечений, обоснование и развитие которого принадлежит профессорам Р.В. Мерцлину и Н.И. Никурашиной, позволяет при минимальном и наиболее легко выполнимом эксперименте построить как бинодальную кривую, так и полную совокупность нод в тройной расслаивающейся системе [1]. Этот метод активно используется учеными Саратовского и Пермского университетов [2–7]. Различные способы нахождения нод области расслаивания жидких систем отличаются друг от друга применяющимися приемами, но основа их одна и та же – первичное нахождение либо состава равновесных фаз, либо одной из них, если известен состав смеси, из которой после установления равновесия эта фаза выделена. Построение по этим данным нод является действием вторичным и производится максимально по трем точкам. Эти методы имеют общие недостатки:

- случайное нахождение отдельных нод, что не позволяет выяснить особенности области расслаивания, и может привести к ошибкам;
- необходимость построения нод по двум точкам в тех методах, где такое построение используется для отыскания состава одной из равновесных фаз. Это может привести, особенно при длинной экстраполяции, к ошибке в составе второй равновесной фазы. Когда составы равновесных фаз определяются независимо друг от друга, построение ноды лишается своего значения для целей первичного определения состава равновесных фаз и может быть использовано только для построения диаграмм состояния;
- многие методы нуждаются в первичном построении бинодальной кривой,

например с помощью метода титрования, который не может гарантировать точность получаемых результатов. Вторичное определение равновесных фаз будет сопровождаться ошибкой, вызванной неточным определением положения бинодальной кривой на диаграмме состояния.

Всех этих недостатков можно избежать, если первично определять не составы равновесных фаз, а ноды. Чтобы построить ноду, надо экспериментально найти на области расслаивания ряд гетерогенных смесей, которые располагаются на одной и той же ноде. Это будут двухфазные смеси, фазы которых имеют одинаковое значение физического свойства. Найти состав таких смесей методом подбора практически невозможно. Необходимо предварительно построить функциональную кривую, связывающую концентрацию одного из компонентов исходных смесей, расположенных на сечениях, со свойством равновесных фаз. Полный состав смеси по концентрации одного компонента найти нельзя. Необходимо дополнительно определить либо концентрацию второго компонента, либо массовое соотношение концентраций двух других компонентов. Последнее достигается выбором сечения треугольника состава с заданным массовым соотношением компонентов. Выбирать сечения надо с таким расчетом, чтобы они пересекали по возможности большее число нод и равномерно бинодальную кривую.

В качестве измеряемого свойства фаз может быть выбрано любое физическое или химическое свойство, которое должно легко и точно измеряться и не требовать больших количеств исследуемых фаз. Таким требованиям удовлетворяет показатель преломления жидкой фазы,

измеряемый на рефрактометре с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ и требующий минимальное количество исследуемой фазы.

В статье приведены примеры изученных тройных расслаивающихся систем различных типов изотермическим методом сечений.

Система неопентилгликоль (НПГ) – формиат натрия – вода [8–10]

С целью разработки физико-химических основ процесса кристаллизации НПГ из водно-органических смесей изучена растворимость в системе НПГ – формиат натрия – вода при 0, 20, 30 и 50°C.

Исследовано двадцать одно сечение треугольника состава. Одиннадцать сечений исходили из вершины, отвечающей формиату натрия, на сторону НПГ – вода в точки с содержанием НПГ 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 74,5; 80,0; 83,0 и 85,0 масс.%. Три сечения исходили из вершины, отвечающей НПГ, на сторону формиат натрия – вода в точки с

содержанием формиата натрия 2; 5 и 10 масс.%. Семь сечений исходили из водной вершины на сторону НПГ – формиат натрия с соотношением компонентов 15 : 85, 30 : 70, 50 : 50, 80 : 20, 90 : 10, 95 : 5 и 98 : 2 соответственно.

Вид функциональных кривых показателя преломления жидкой фазы зависит от того, какие фазовые области пересекает сечение. Для сечений, проходящих через область расслаивания, характер функциональной зависимости показателя преломления показан на рис. 1а. Для сечений, совпадающих с направлением нод в полях кристаллизации формиата натрия и НПГ, функциональная зависимость показателя преломления имеет вид, представленный на рис. 1б. Для сечений, рассекающих ноды в полях кристаллизации твердых фаз (образование в системе гидратов), вид функциональной зависимости показателя преломления изображен на рис. 1в, г.

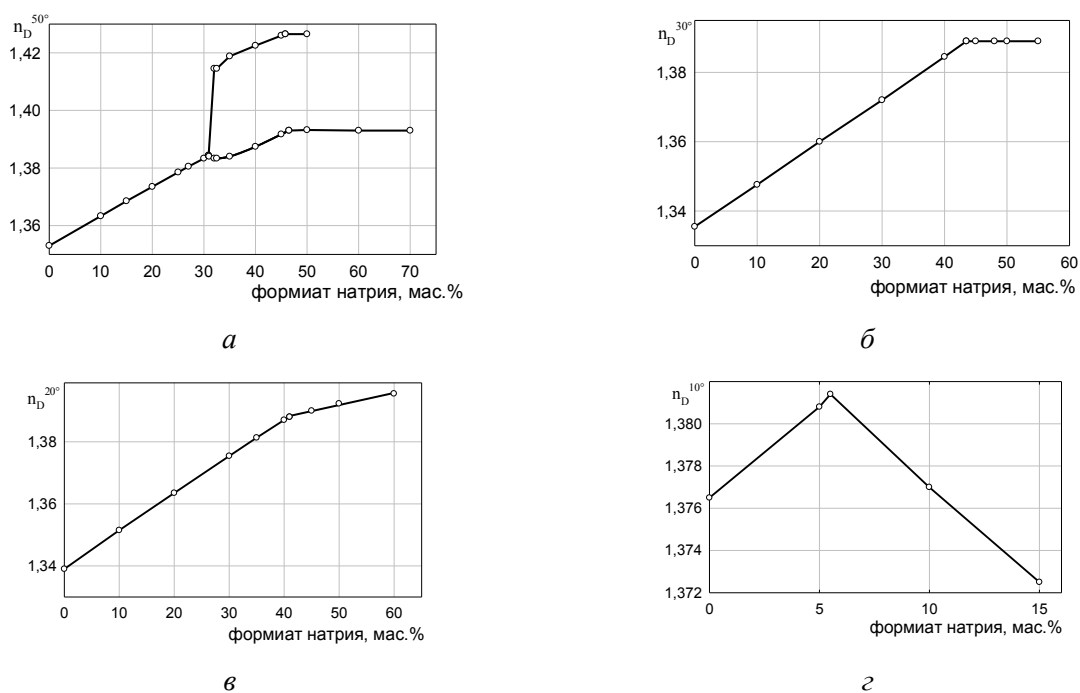


Рис. 1. Функциональная зависимость показателя преломления жидкой фазы от состава смесей-навесок в разных сечениях

Подробно рассмотрим фазовые равновесия в системе при 50°C. При этой температуре в системе происходит образование двух трехфазных моновариантных состояний: эвтонического E (формиат натрия + неопентилгликоль + E) и монотектического (формиат натрия + I_1 + I_2) (рис. 2).

Рассмотрим построение нод в области расслаивания системы при 50°C. Сечения 1–4 пересекают ветвь бинодальной кривой I_2K , сечения 5 и 6 – ветвь KI_1 (K – критическая точка). Навески сечений 1–4 в момент перехода через бинодальную кривую состоят целиком из фазы L_2 . Навески сечений 5 и 6 в момент их гомогенизации состоят из фазы L_1 . Функциональные кривые показателя преломления равновесных фаз состоят из пяти ветвей: по две для фаз L_1 и L_2 (область расслаивания и монотектика), одна для гомогенных смесей (рис. 3).

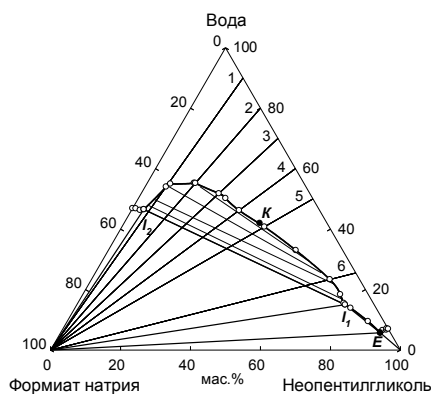


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы НПП – формиат натрия – вода при 50°C

Концентрация формиата натрия в смесях, располагающихся на бинодальной кривой, в точке ее пересечения с каждым из сечений определена путем экстраполяции ветвей показателя преломления жидких фаз навесок гомогенной области и области расслаивания. Пересечение ветвей показателя преломления фаз области расслаивания с горизонтальными пря-

мыми, отвечающими показателю преломления равновесных фаз в монотектической области, позволило определить концентрацию формиата натрия в смесях, лежащих на предельной ноде I_1I_2 . Из приведенного характера функциональных кривых вытекает возможность проверки правильности определения состава смесей на бинодальной кривой: показатели преломления равновесных фаз любой смеси, расположенные на функциональных кривых, должны иметь по абсциссам одинаковые значения.

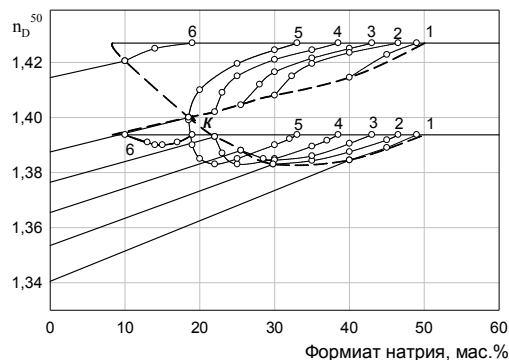


Рис. 3. Функциональные кривые сечений системы НПП – формиат натрия – вода при 50°C.

Массовое соотношение НПП : вода в сечениях составляет: 1 – 10:90; 2 – 20:80; 3 – 30:70; 4 – 40:60; 5 – 50:50; 6 – 74,5:25,5

Поскольку для каждого сечения строятся две функциональные кривые, по показателям преломления фаз L_1 и L_2 , то на диаграмме получаем два пучка линий, отвечающих показателю преломления фаз расслаивающихся смесей. В силу описанных выше особенностей процесса гомогенизации смесей функциональные кривые показателя преломления фазы L_1 (верхняя часть графика, рис. 3) для сечений 1–4 заканчиваются несколько раньше, так как небольшое количество фазы L_1 в смесях вблизи бинодальной кривой не дает возможности измерить ее показатель преломления. Анало-

гичная картина наблюдается для функциональных кривых показателя преломления фазы L_2 (нижняя часть графика, рис. 3) для сечений 5,6. Для того чтобы достроить недостающие части функциональных кривых нужно найти эти показатели преломления для фаз L_1 и L_2 . Экспериментально это сделать нельзя, а экстраполяция может привести к значительной ошибке. Нужные значения определяются достаточно точно, если построить кривую соответствия, то есть функциональную кривую, связывающую между собой показатели преломления равновесных фаз. Строится такая кривая в прямоугольной системе координат, откладывая по оси ординат показатель преломления одной, а по оси абсцисс – другой равновесной фазы, так что каждой ноде области расслаивания будет отвечать единственная точка кривой (рис. 4).

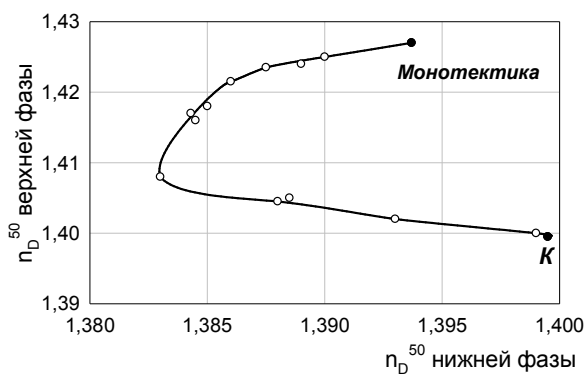


Рис. 4. Кривая соответствия тройной системы НПГ – формиат натрия – вода при 50°C

В данном случае кривая соответствия начинается в точке, отвечающей показателям преломления. Из принципа построения кривой соответствия следует, что если в системе установилось равновесие, то тогда независимо от выбора сечений будет строиться единая кривая соответствия. Если же для разных сечений не получается единой кривой, то это указывает на

то, что в системе либо не установилось равновесие, либо полученное состояние образовалось в результате необратимой химической реакции. Из приведенной кривой соответствия получены значения показателей преломления тех равновесных фаз, которые расположены на недостроенных ветвях контуров области расслаивания. Найдя на кривой соответствия положение точек, для которых известны показатели преломления из построенных функциональных кривых соответствующих сечений, можно найти показатели преломления равновесных им фаз. Так как в каждом сечении точки, лежащие на бинодальной кривой, должны находиться на одних и тех же абсциссах, то не представляет никаких затруднений построить недостающие ветви функциональных кривых.

Соединяя точки, лежащие на бинодальной кривой для фаз L_1 и L_2 , получаем два контура, соприкасающиеся между собой в критической точке K , расположенной в их экстремумах – максимуме нижнего и минимуме верхнего контура (рис. 3). Размер верхнего контура может быть не равен размеру нижнего контура, так как скорости изменения физического свойства по обеим ветвям бинодальной кривой различны.

Диаграмма на рис. 3 используется для построения нод области расслаивания. Так как фазы L_2 смесей, расположенных на одних и тех же нодах, характеризуются одинаковыми показателями преломления, то каждая горизонтальная линия на нижнем контуре будет отвечать той или иной ноде. С другой стороны, каждая нода строится и на поле верхнего контура, но по показателю преломления фазы L_1 смесей-навесок. Проводя изолинию показателя преломления, находим концентрацию формиа-

та натрия в смесях, находящихся на сечениях 1–6. Для построения ноды в треугольнике состава эти точки переносятся на соответствующие сечения. Проведя через них прямую линию и экстраполируя ее до пересечения с бинодальной кривой, получим ноду. Так, достаточно короткими экстраполяциями могут быть найдены составы равновесных фаз каждой ноды.

Одним из преимуществ метода сечений является возможность корреляции между изотермой растворимости и изотермой физического свойства (рис. 5). Изотерма показателя преломления позволила уточнить координаты эвтоник и предельной ноды области расслаивания.

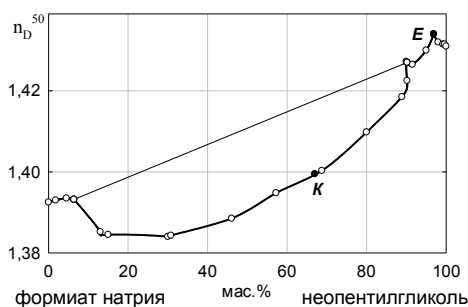


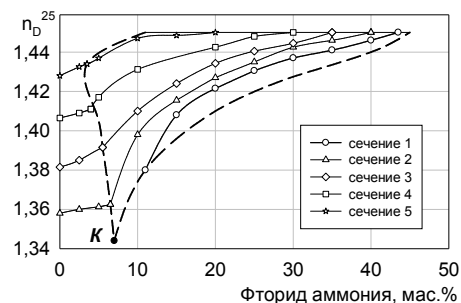
Рис. 5. Изотерма показателя преломления системы НПГ – формиат натрия – вода при 50°C

Система оксифос Б – фторид аммония – вода [11]

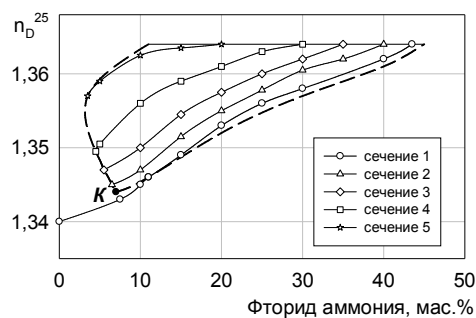
С целью оптимизации концентрационных параметров процесса экстракции изучена растворимость в системе оксифос Б – фторид аммония – вода при 25°C. Фактически эта система является условно трехкомпонентной, поскольку оксифос Б представляет собой смесь гомологов и имеет в составе технологические примеси. Топология фазовых диаграмм систем оксифос Б – фторид аммония – вода и НПГ –

формиат натрия – вода аналогична, поэтому ход исследования и рассуждения, описанные выше, справедливы в обоих случаях.

Для построения фазовой диаграммы системы оксифос Б – фторид аммония – вода при 25°C исследованы шесть сечений, пять из которых проведены на сторону вода – оксифос Б в точки с содержанием оксифоса Б (масс. %): 5, 20, 40, 60 и 80, шестое сечение – из вершины оксифоса Б на сторону вода – фторид аммония с соотношением компонентов 70 : 30 масс.%. На рис. 6 представлены функциональные кривые сечений 1–5, построенные по показателям преломления органических (а) и водных (б) фаз, а также контур бинодальной кривой. Все они состоят из трех ветвей, соответствующих областям: гомогенной, расслаивания и моно-тектической.



а



б

Рис. 6. Функциональные кривые сечений системы оксифос Б – фторид аммония – вода при 25°C.

Соотношение оксифос Б : вода в сечениях (масс.%): 1 – 5 : 95; 2 – 20 : 80; 3 – 40 : 60; 4 – 60 : 40; 5 – 80 : 20

Монотонная кривая соответствия системы (рис. 7) свидетельствует об установлении обратимого равновесия и отсутствии образования химических соединений. Начинается она в критической точке, в которой показатель преломления водной и органической фазы равен (1,3440), и заканчивается в точке, отвечающей показателям преломления жидких фаз в области монотектического равновесия (1,3640 и 1,4500).

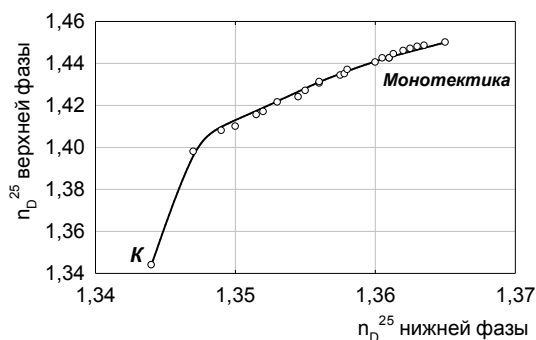


Рис. 7. Кривая соответствия системы оксифос Б – фторид аммония – вода при 25°C

Как видно из рис. 9, значительную часть фазовой диаграммы занимают области расслаивания и монотектического равновесия. Ноды области расслаивания, построенные с помощью функциональных кривых сечений 1–5 (рис. 8), расходятся в направлении двойной системы вода – фторид аммония. В фазах, обогащенных ПАВ, достаточно высока концентрация воды и соли, что позволяет осуществлять экстракцию гидрофильных соединений.

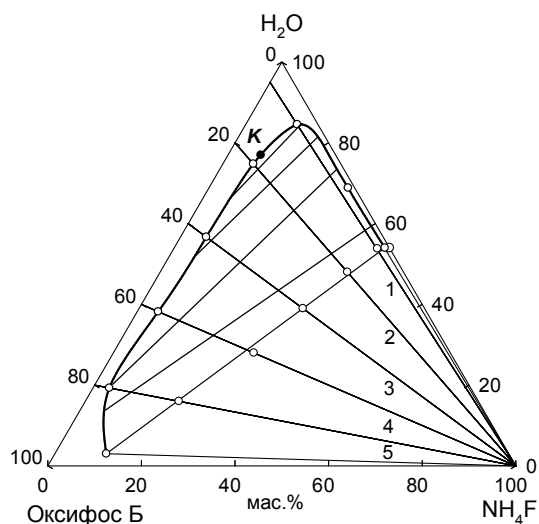


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы оксифос Б – фторид аммония – вода при 25°C

Система антипирин – пирокатехин – вода [12]

С целью оптимизации температурно-концентрационных параметров процесса экстракции изучена растворимость в трехкомпонентной системе антипирин – пирокатехин – вода изотермическим методом сечений при 50 и 25°C. Двойные оконтуривающие системы вода – антипирин и вода – пирокатехин относятся к системам эвтонического типа. В системе антипирин – пирокатехин наблюдается химическое взаимодействие компонентов. Она является превалирующей, поскольку расслаивание в ней вызвано ограниченной растворимостью сольватов – продуктов химического взаимодействия компонентов.

При 50°C растворимость пирокатехина равна 73,0 масс.%, антипирин – 79,2 масс.%. Особенностью фазовой диаграммы системы при 50°C является наличие области расслаивания с замкнутой бинодальной кривой, которая окружена областью ненасыщенных растворов, и двух критических точек (рис. 10).

Рассмотрим построение нод в области рас-

слаивания ограниченной замкнутой бинодальной кривой с помощью сечений, проведенных из вершины пирокатехина на сторону антипирин – вода в точки с содержанием антипирина (мас.%) 10; 20; 33,5; 50.

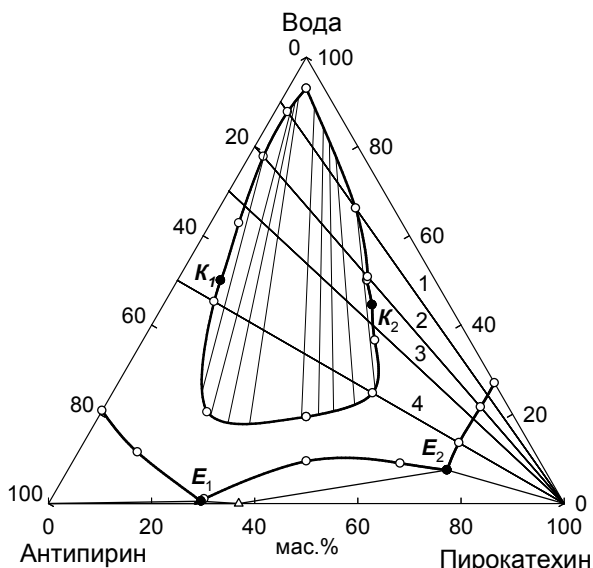


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы антипирин–пирокатехин – вода при 50°C

Концентрация пирокатехина в смесях, располагающихся на бинодальной кривой, в точках ее пересечения с каждым из сечений, определяется путем экстраполяции ветвей показателя преломления фаз навесок гомогенной области и области расслаивания. Поскольку для каждого сечения строятся две функциональные кривые, по свойствам фаз L_1 и L_2 , то на диаграмме, как и в предыдущей системе, получим два пучка линий, отвечающих показателю преломления фаз расслаивающихся смесей (рис. 11). В силу особенностей процессов гомогенизации и гетерогенизации смесей функциональные кривые показателя преломления фазы L_1 для сечений 1–3 (левая верхняя часть графика) и фазы L_2 сечений 3, 4 (правая нижняя часть графика) заканчиваются несколько раньше, так как небольшое количество

соответствующей фазы в смесях вблизи бинодальной кривой не дает возможность замерить ее показатель преломления. Аналогичная картина наблюдается для функциональных кривых показателя преломления сечения 4 (фаза L_2 , левая нижняя часть графика) и сечений 1, 2 (фаза L_1 , правая верхняя часть графика). Для того чтобы достроить недостающие части функциональных кривых, нужно найти эти показатели преломления фаз L_1 и L_2 с помощью кривой соответствия (рис. 12).

В данном случае кривая соответствия начинается и заканчивается в критических точках K_1 и K_2 . Для ее построения использованы показатели преломления равновесных фаз смесей в изученных сечениях. Из приведенной кривой соответствия получены значения показателей преломления тех равновесных фаз, которые расположены на недостроенных ветвях контуров области расслаивания. Характерный вид кривой соответствия с точкой возврата подтверждает принадлежность изученной системы к системам с химическим взаимодействием компонентов. Антипирин и пирокатехин при 50°C образуют соединение с молекулярным соотношением 1:1 и температурой плавления 58,8°C. [6].

Соединяя точки, лежащие на бинодальной кривой для фаз L_1 и L_2 , получаем четыре контура, соприкасающиеся между собой в двух критических точках K_1 и K_2 , расположенных в их экстремумах – максимумах нижних и минимумах верхних контуров (рис. 11). Диаграмма на рис. 11 использована для построения нод области расслаивания, которое аналогично описанному выше.

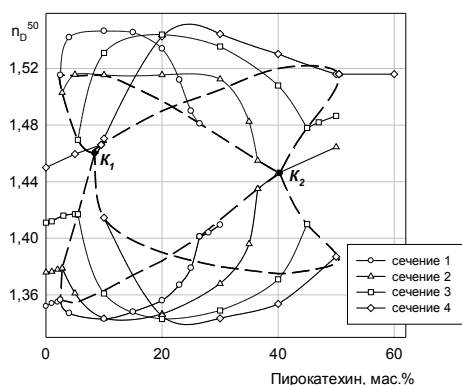


Рис. 11. Функциональные кривые сечений системы

антипирин – пирокатехин – вода при 50°C.

Соотношение антипирин : вода в сечениях

(масс.%): 1 – 10 : 90; 2 – 20 : 80; 3 – 33,5 : 66,5;

4 – 50 : 50

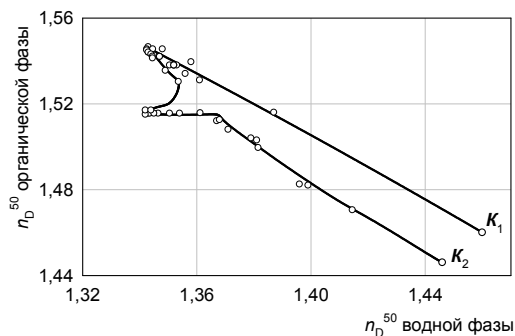


Рис. 12. Кривая соответствия системы антипирин – пирокатехин – вода при 50°C

Выводы

Приведенные в статье примеры наглядно показали преимущества метода сечений при исследовании систем с расслаиванием. Использование этого метода позволяет не только определить совместную растворимость компонентов, независимо от их природы, и построить фазовую диаграмму системы при изученной температуре, но и определить состав равновесных фаз в области расслаивания без использования аналитических методов анализа. Фазовые диаграммы расслаивающихся систем позволяют теоретически рассчитать и оптимизировать параметры процессов разделения,

обосновать путь разделения компонентов раствора в зависимости от свойств жидкофазной системы и схему расположения аппаратуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (задание 5.6881.2017/8.9).

Список литературы

1. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. – Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. 122 с.
2. Смотров М.П., Жаркова И.С., Черкасов Д.Г. Диаграмма растворимости тройной системы нитрат калия-вода-н-буксидэтанол при 25°C // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. 2012. Т.12, № 2. С. 26–31.
3. Ilin K.K., Cherkasov D.G. Liquid-liquid equilibrium of the ternary system water + propan-1-ol ^ dodecane at 298.15 K // ELDATA. 1999. Vol. 5, № 2. P. 107–116.
4. Ильин К.К., Демахин А.Г. Взаимодействие в системе перхлорат лития – пропиленкарбонат – ацетонитрил при 25°C // Журнал общей химии. 1999. Т. 69, № 5. С.733–736.
5. Леснов А.Е., Головкина А.В., Кудряшова О.С., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системах вода – полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот – хлорид аммония // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 8. С. 1200–1204.
6. Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А., и др. Растворимость и экстракция ионов металлов в системах неорганическая кислота – хлорид алкилбензилдиметиламмония – вода // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 2. С. 220–224.
7. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Елохов А.М., Леснов А.Е. Растворимость и экстракция ионов металлов в системах бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия

- (или хлорид алкилбензилдиметиламмония) – тиоцианат калия (или аммония) – вода при 25°C // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64, № 6. С. 655–659.
8. Кудряшов С.Ф., Васянин А.Н., Кудряшова О.С., Шеина М.В. Кристаллизация многоатомных спиртов неостроения из водно-органических реакционных смесей // Избранные главы физико-химического анализа: В 2 ч. Пермь: Перм. ун-т. ЕНИ при Перм. ун-те, 2003. Ч.1. С. 79.
 9. Котельникова М.В., Кудряшова О.С. Растворимость систем неопентилгликоль – формиат натрия – метанол – вода // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, №11. С. 1780–1785.
 10. Kudryashova O.S., Kudryavtsev P.G., Kotelnikova M.V. Processes of neopentylglycol extraction from water organic mixtures. // Journal Scientific Israel - Technological Advantages. 2015. V. 17, № 2. P. 85–121.
 11. Кудряшова О.С., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия в системах вода – оксифос Б – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2013. № 2 (10). С. 9–15.
 12. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Сазонова Е.А. Фазовые и экстракционные равновесия в системе антипирин – пирокатехин – вода // Журнал общей химии. 2007. Т. 77. № 11. С. 1794–1798.
 3. Ilin, K.K. and Cherkasov, D.G. (1999) Liquid-liquid equilibrium of the ternary system water + propan-1-ol + dodecane at 298.15 K, *ELDA-TA*. Vol. 5. pp. 107–116.
 4. Ilyin, K.K. and Demakhin, A.G. (1999) “Interaction in the lithium perchlorate – propylene carbonate – acetonitrile system at 25°C”, *Journal of General Chemistry*. Vol. 69. pp. 733–736. (In Russ.)
 5. Lesnov, A.E., Golovkina, A.V., Kudryashova, O.S. and Denisova, S.A. (2016) “Phase and extraction equilibria in water – polyethyleneglycol ethers of monoethanolamides of synthetic fatty acid – ammonium chloride systems”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*. Vol. 90. pp. 1587–1591.
 6. Isaeva, Yu.I., Elokhov, A.M., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2019) “Solubility and Extraction of Metal Ions in Inorganic Acid – Alkylbenzyltrimethylammonium Chloride – Water Systems”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*. V. 93. pp. 255–259.
 7. Denisova, S.A., Kudryashova, O.S., Elokhov, A.M. and Lesnov, A.E. (2019) “Solubility and Extraction of Metal Ions in the Potassium Bis(Alkylpolyoxyethylene)phosphate (or Alkylbenzyltrimethylammonium Chloride) – Potassium (or Ammonium) Thiocyanate – Water Systems at 25°C”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 64. pp. 810–814.
 8. Kudryashov, S.F., Vasyanin, A.N., Kudryashova, O.S. and Sheina, M.V. (2003) “Crystallization of polyols of neostructure from water-organic reaction mixtures”, *Izbrannyye glavy fiziko-khimicheskogo analiza* [Selected chapters of physicochemical analysis], Perm University, Perm. (In Russ.).
 9. Kotelnikova, M.V. and Kudryashova, O.S. (2006) “Solubility in the Neopentylglycol – Sodium Formate – Methanol – Water System”, *Russian Journal of Physical Chemistry*. Vol. 80. pp. 1780–1785.
 10. Kudryashova, O.S., Kudryavtsev, P.G. and Kotelnikova, M.V. (2015) “Processes of neopentylglycol extraction from water organic mixtures”, *Journal Scientific Israel – Technological Advantages*. Vol. 17. pp. 85–121.

References

1. Nikurashina, N.I. and Mertslin, R.V. (1969), *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem*. [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multi-component systems], Saratov University, Saratov. (In Russ.).
2. Smotrov, M.P., Zharkova, I.S. and Cherkasov, D.G. (2012) “The solubility diagram of the potassium nitrate – water – n-butoxyethanol ternary system at 25°C, Bulletin of Saratov University. New Series. Series “Chemistry. Biology. Ecology”. Vol. 12. pp. 26–31.

11. Kudryashova, O.S., Ostanina, N.N., Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2013) "Phase equilibria in water – oxophos B – inorganic salting-out agent systems", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. no. 2 (10). pp. 9–15. (In Russ.)
12. Denisova, S.A., Kudryashova, O.S., Lesnov, A.E. and Sazonova, E.A. (2007) "Phase and extraction equilibria in the antipirin – pyrocatechol – water system", *Russian Journal of General Chemistry*. Vol. 77. pp. 1855–1858.

Об авторах

Кудряшова Ольга Станиславовна,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории гетерогенных равновесий, Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4.
oskudr@psu.ru

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

About the authors

Kudryashova Olga Stanislavovna,
Doctor of Chemistry, Professor,
chief research, research laboratory of heterogeneous equilibria, Natural Science Institute of Perm State University
614990, 4, Genkel st., Perm, Russia.
oskudr@psu.ru

Elokhov Aleksandr Mikhailovich,
Candidane of Chemistry,
docent, Department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety, Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia
elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования:

Кудряшова О.С., Елохов А.М. Изучение тройных расслаивающихся систем методом сечений // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 320–330. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-320-330.

Kudriashova O.S., Elokhov A.M. *Izuchenie troinykh rasslaivaiushchikhsia sistem metodom sechenii* [Study of the triple stratifying systems by the section method] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 320–330 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-320-330.

УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-331-336

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

Н.С. Кистанова, А.И. Белослудцева

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описана методика изучения моновариантного равновесия в четырехкомпонентной системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. Определены составы жидких фаз на ветвях кристаллизации дигидрофосфата калия и нитрата калия, дигидрофосфата калия и хлорида калия оптимизированным методом сечений. Полученные составы на линиях двойного насыщения являются максимально концентрированными растворами, содержащими необходимые растениям макроэлементы в широком интервале N:P₂O₅:K₂O.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия; нитрат калия; хлорид калия; фазовая диаграмма; оптимизированный метод сечений

THE INVESTIGATION OF MONO-VARIANT PHASE EQUILIBRIUM FOR THE SYSTEM $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ AT 25 °C

N.S. Kistanova, A.I. Belosludceva

Perm State University, Perm, Russia

The investigation of the monovariant phase equilibrium of the quaternary water-salt system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C is described. The compositions of monovariant point on the crystallization lines of monopotassium phosphate and potassium nitrate, monopotassium phosphate and potassium chloride are determined by the method of section. The compositions on the double saturation lines are the most concentrated solutions containing the macroelements necessary for plants in wide range of N:P₂O₅:K₂O.

Keywords: monopotassium phosphate; potassium nitrate; potassium chloride; phase diagram; method of sections

Введение

Известно, что водные растворы солей, содержащие необходимые растениям питательные макро- и микроэлементы, используются в автоматических оросительных системах для традиционного выращивания в земле, в беспочвенной среде, а также для внекорневой подкормки растений. Все растения нуждаются в постоянном получении азота, фосфора, калия, а также кальция, магния, серы. Немного меньше требуется таких элементов как бор, медь, хлор, цинк, железо, молибден и марганец. Процесс поглощения питательных веществ из растворов происходит быстрее – они в легкодоступной форме попадают через корни или листья. Качество жидких комплексных удобрений и эффективность внесения питательных веществ в листья и корневую систему определяются многими факторами: растворимостью солей, плотностью, рН, вязкостью, электропроводностью растворов, солевым индексом, коррозионной активностью, температурой кристаллизации, стабильностью. На разных стадиях роста растениям необходимо разное соотношение питательных веществ. Данные по совместной растворимости солей позволяют выбрать максимально концентрированные жидкие смеси, содержащие питательные элементы в требуемом соотношении $N:P_2O_5:K_2O$.

Растворы трех компонентов дигидрофосфата калия, нитрата калия и хлорида калия с общим ионом образуют простую четырехкомпонентную систему: $KH_2PO_4 - KNO_3 - KCl - H_2O$. Для графического изображения системы использованы каноническая и

аксонометрическая проекции тетраэдра. На ребрах фигуры расположены двухкомпонентные системы соль – вода, на гранях – изотермы трехкомпонентных систем, внутри тетраэдра – четырехкомпонентная система. Состав компонентов выражен в масс. %. По правилу фаз Гиббса растворам, насыщенным одной солью, на диаграмме соответствует поверхность насыщения. Составы растворов, насыщенных двумя компонентами в присутствии третьего, находятся на линиях пересечения поверхностей насыщения солей. Растворам, насыщенным тремя компонентами, соответствует невариантная точка. Процесс химического взаимодействия между компонентами, например появление нового соединения, твердых растворов, однозначно отражается в геометрии диаграммы системы. Основой диаграммы является экспериментальное исследование [1–3]. Установлено, что в трехкомпонентных водно-солевых системах $KH_2PO_4 - KCl - H_2O$ и $KNO_3 - KCl - H_2O$ наблюдается высаливание хлоридом калия дигидрофосфата калия и нитрата калия соответственно [4]. В водно-солевой системе, образованной дигидрофосфатом калия и нитратом калия, высаливающей способностью обладает нитрат калия [5]. По результатам исследования невариантного фазового равновесия в четырехкомпонентной системе $KH_2PO_4 - KNO_3 - KCl - H_2O$ при 25 °С установлено, что это система простого эвтонического типа, трехкратно насыщенный раствор находится в равновесии с исходными солевыми компонентами [6]. Сведений о составах жидких фаз, находящихся в моно- и

дивариантном равновесии с соответствующими твердыми фазами, нами не обнаружены.

Экспериментальная часть

В работе использовали соли марки «хч». Содержание дигидрофосфата калия в его насыщенном растворе составило 20,0 % масс., нитрата калия – 27,5 % масс., хлорида калия – 26,5 % масс. Составы исходных смесей компонентов готовили на аналитических весах AND GR-200 ($\pm 0,0001$ г). Навески термостатировали с использованием циркуляционного термостата LOIP LT-316a ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) и шейкера DAIHAN WiseShake SHO-2D. Равновесие в гетерогенных смесях устанавливалось в течение 8–12 часов. Показатель преломления жидкой фазы измеряли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М ($\pm 1 \cdot 10^{-4}$).

Исследование моновариантного равновесия в четырехкомпонентной водно-солевой системе проведено оптимизированным методом сечений [7–9]. Составы на линиях двойного насыщения установлены с помощью изогидрического разреза в гетерогенной области с постоянным содержанием воды, и разреза «раствор – соли», направленного из вершин, отвечающих исходным солевым компонентам, на противоположное ребро концентрационной фигуры состава [10–11].

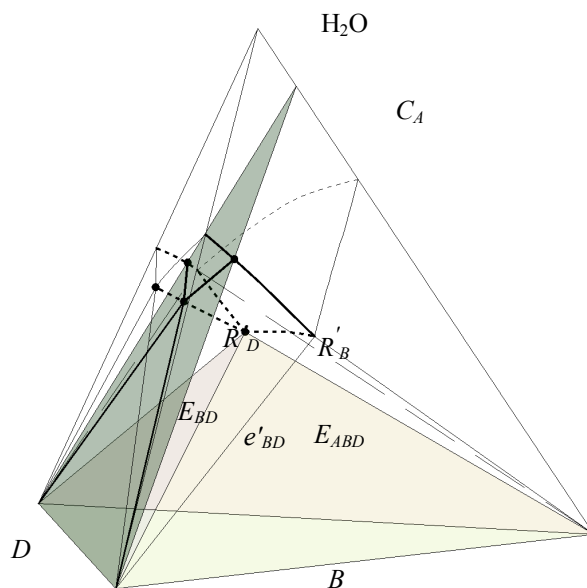


Рис. 1. – Структура сечения в разрезе $DC_{A}B$ при изучении линии двойного насыщения $E_{BD}E_{ABD}$ в системе $A-B-D-H_2O$

На рис. 1 проиллюстрирован разрез «раствор – соли» $DC_{A}B$ для определения состава на линии двойного насыщения $E_{BD}E_{ABD}$ относительно исходных солевых компонентов D и B в четырехкомпонентной системе $A-B-D-H_2O$ простого эвтонического типа. В сечении разреза «раствор – соли» находится треугольник $DC_{A}B$. Состав на линии моновариантного равновесия $E_{BD}E_{ABD}$ в четырехкомпонентной системе соответствует эвтоническому составу e'_{BD} в сечении-треугольнике.

Составы на линиях моновариантного равновесия $R'_{D}e'_{BD}$ и $R'_{B}e'_{BD}$ в «псевдотрехкомпонентной» системе $D-C_{A}-B$ на диаграмме четырехкомпонентной системы $A-B-D-H_2O$ представлены составами, отвечающих дивариантным равновесиям.

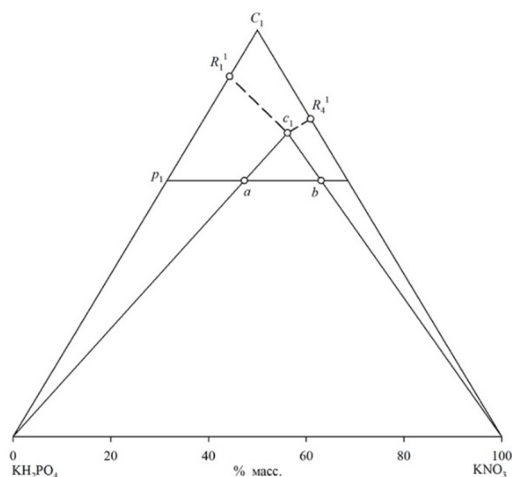


Рис. 2. Исследование фазовых равновесий в сечении $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{C}_1$ (9,5% р-р KCl)

Для определения линии двойного насыщения относительно дигидрофосфата калия и нитрата калия изучено два разреза $\text{KNO}_3 - \text{C}_1$ (9,5 % масс. KCl) – KH_2PO_4 и $\text{KNO}_3 - \text{C}_2$ (17,7 % масс. KCl) – KH_2PO_4 . В «псевдотрехкомпонентных» системах $\text{KNO}_3 - \text{C}_i - \text{KH}_2\text{PO}_4$ установлены составы эвтонических растворов c_i . Для этого с помощью изогидрических разрезов, содержащих 63,0 % масс. раствора C_1 и 67,0 %

масс. раствора C_2 , определены составы на каждой предельной ноде. На рис. 2 показано планирование изогидрического разреза p_1 (63 % масс. раствора C_1) в системе $\text{KNO}_3 - \text{C}_1$ (9,5 % масс. KCl) – KH_2PO_4 . Состав эвтонического раствора c_1 рассчитан по экспериментально определенным составам a и b на предельных нодах $\text{KNO}_3 - c_1 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ по методике [8].

Для определения линии двойного насыщения относительно дигидрофосфата калия и хлорида калия изучено два разреза KCl – S_1 (12,3 % масс. KNO_3) – KH_2PO_4 и KCl – S_2 (6,4 % масс. KNO_3) – KH_2PO_4 . В «псевдотрехкомпонентных» системах KCl – $S_i - \text{KH}_2\text{PO}_4$ установлены составы эвтонических растворов S_i . Для этого с помощью изогидрических разрезов, содержащих 64,0 % масс. S_1 и 62,5 % масс. S_2 , определены составы на каждой предельной ноде. Результаты исследования составов на линиях двойного насыщения приведены в таблице.

Фазовые равновесия в системе $\text{KNO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С					Твердая фаза
Состав насыщенного раствора, % масс.				H ₂ O	
KNO ₃	KH ₂ PO ₄	KCl	H ₂ O		
21,73	9,53	0,00	68,73		$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3$ [5]
18,79	6,47	7,07	67,66		$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3$
15,89	3,64	14,25	66,21		то же
13,75	2,18	21,16	62,91		$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{KCl}$ [6]
9,18	2,73	22,50	65,59		KCl + KH_2PO_4
4,66	3,07	23,71	68,56		то же
0,00	3,57	24,68	71,75		-"- [4]
14,72	0,00	21,94	63,34		$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$ [4]

Выводы

В четырехкомпонентной водно-солевой системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С впервые изучено моновариантное равновесие оптимизированным методом сечений. Составы на линиях двойного насыщения относительно

дигидрофосфата калия и нитрата калия, а также хлорида калия и дигидрофосфата калия являются максимально насыщенными растворами, содержащими необходимые растениям макроэлементы в широком интервале N:P₂O₅:K₂O.

Библиографический список

1. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Изд. 3-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1972. 464 с.
2. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
3. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
4. Справочник по растворимости солевых систем: в 3 т. Т. 3, кн. 2. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / под ред. В.В. Кафарова и др. Л.: Наука, 1969.
5. Шабанов Р.А., Хазеев А.В., Кистанова Н.С. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2016. № 3(23). С. 77–84.
6. Кистанова Н.С., Чистина Ю.С. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8, № 3. С. 286–291.
7. Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // ЖНХ. 1960. Т. 5, С. 2630–2637.
8. Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуков А.В. Эффективные способы исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 5. С. 538–544.
9. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Оптимизация исследования многокомпонентных водно-солевых систем методом сечений // Наука и инновации XXI века: матер. VII окружной конф. молодых ученых, 23–24 нояб. 2006 г. В 2 т. Сургут: Изд-во СурГУ, 2007. Т.1 С. 110–112. ISBN 5-89545-231-07.
10. Воскобойников Н.Б. Метод изучения четверных взаимных водно-солевых систем // ЖНХ. 1982. Т. 27, вып. 10. С. 2634–2640.
11. Елсуков А.В., Мазунин С.А. Изогидрические разрезы водно-солевых систем для решения различных задач // ЖНХ. 2017. Т. 62, вып. 5. С. 545–550.

References

1. Viktorov M.M. Graphic compulation in the inorganic compounds technology. *Chimia*. Saint Petersburg, 1972, 464 p.
2. Anosov V.Ja., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ja. Basics of physicochemical analysis. M. : Science, 1976. – 504 p.
3. Micheeva V.I. The method of physicochemical analysis in the inorganic synthesis. M. : Science, 1975. – 272 p.
4. Kogan, V.B., Ogorodnikov C.K., Kapharov, V.V. (1969), *Solubilities of Inorganic Compounds*, in Kapharov, V.V. (ed.), Nauka, St.-Petersburg, Russia, vol. 3, no 2, 1218 p.
5. Shabanov, R.A., Khazeev, A.V., Kistanova, N.S. (2016), “Phase diagram for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ at 25°C ”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 538–544.
6. Kistanova, N.S., Chistina J.A. (2018), “Phase equilibrium investigation of the system $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$ at 25°C ”, *Russian*

- Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 8, no 3, pp. 286–291.
7. Zhuravlev, E.F., Sheveleva A.D. (1960), “The investigation water-salt systems by method of section”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 5, no 11, pp. 2630–2637.
8. Mazunin, S.A., Noskov, M.N., Elsukov, A.V. (2017), “Efficient methods of study phase equilibria in multinary aqueous systems”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 538–544.
9. Kistanova, N.S., Mazunin, S.A., Frolova, S.I. (2007), “Optimization of the multicomponent water-salt systems study by the method of sections”, PROC. 7th young scientists’s Conf. “Science and Innovation”, 23-24 November 2006, Surgut, pp. 110-112
10. Voskoboynikov, N.B. (1982), “The method of the quaternary reciprocal water-salts Systems investigation”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 27, no 10, pp. 2634–2640.
11. Elsukov, A.V., Mazunin, S.A. (2017), “Izohydric sections of water-salt systems for solving various problems”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 545–550.

Об авторах

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

Белослудцева Анна Игоревна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
natalya.kistanova@gmail.com

About the authors

Kistanova Natalya Sergeevna,
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
of the Department of Inorganic Chemistry, Chemical
Technology and Safety Engineering
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15.
natalya.kistanova@gmail.com

Belosludceva Anna Igorevna,
student
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15.
natalya.kistanova@gmail.com

Информация для цитирования:

Кистанова Н.С., Белослудцева А.И. Исследование моновариантного равновесия в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 331–336. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-331-336.

Kistanova N.S., Belosludtseva A.I. *Issledovanie monovariatnogo ravnovesiia v sisteme $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ pri 25°C* [The investigation of monovariant phase equilibrium for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 331–336 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-331-336.

УДК 546.593

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-337-341

В.С. Корзанов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ОКИСЛЕНИЕ ЗОЛОТА БРОМАТОМ КАЛИЯ

Опробован способ окисления золотосодержащего сырья броматом калия в растворах бромида калия, позволяющий существенно снизить образование при растворении токсичных газов и способный заменить использование смеси азотной и соляной кислот в процессе очистки благородного металла. Образование тетрабромоаурат(+3)-иона придает раствору интенсивную окраску, затрудняющую наблюдение за растворением золотосодержащего сырья. Замена раствора бромида калия раствором хлорида калия позволяет устранить это затруднение, так как обеспечивает образование менее интенсивно окрашенного тетрахлоаурат(+3)-иона. Выделение золота из получаемых растворов происходит количественно и не сопровождается образованием токсичных газообразных продуктов.

Ключевые слова: бромат калия; растворение золота**V.S. Korzanov**

Perm State University, Perm, Russia

OXIDATION OF GOLD BY POTASSIUM BROMATE

Tested the oxidation of gold ores by potassium bromate in solutions of potassium bromide to significantly reduce the formation when dissolved toxic gases and can replace the use of a mixture of nitric and hydrochloric acids in the purification process of the precious metal. The formation of tetrabromoaurate(+3) - and it gives the solution an intense color, making it difficult to observe the dissolution of gold-containing raw materials. Replacing a solution of potassium bromide with a solution of potassium chloride eliminates this difficulty, as it provides the formation of a less intensely colored tetrachloroaurate (+3)-ion. Gold isolation from the obtained solutions occurs quantitatively and is not accompanied by the formation of toxic gaseous products.

Keywords: potassium bromate; gold dissolution

Введение

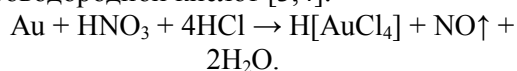
В последние десятилетия значение производства драгоценных металлов из вторичных источников неуклонно возрастает и в промышленно развитых странах (США, Японии и Германии) достигает от общего объема 30–40 %, в России – 13 %.

Остановка и ликвидация нерентабельных производств и стремительное моральное устаревание цифровой техники приводит к накоплению сотен тысяч тонн металлолома, наносящего огромный вред окружающей среде. Однако эти отходы следует рассматривать как ценный ресурс крайне необходимых металлов, способный конкурировать с природными источниками [1, 2]. Это создает предпосылки для развития в России крупномасштабной переработки металлосодержащих отходов. Таким образом, поиск методов переработки золото-содержащего сырья, существенно снижающих или исключаящих образование токсичных продуктов, является актуальным и востребованным.

Экспериментальная часть

Окисление смесью азотной и хлороводородной кислот

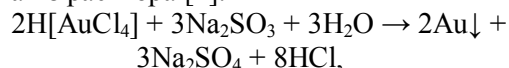
Классическим способом очистки золотосодержащего сырья от неблагородных примесей является его растворение в «царской водке» – смеси концентрированных азотной и хлороводородной кислот [3,4]:



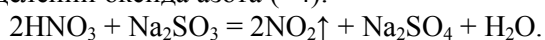
Реакция сопровождается выделением значительного объема токсичных газов – оксида азота (+2) и хлора – продукта побочного окисления хлороводородной кислоты азотной:



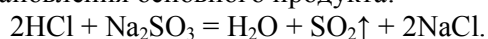
В данном процессе важно контролировать количество вводимой азотной кислоты, так как ее избыток осложняет дальнейшее выделение золота из раствора [4]:



вызывая перерасход восстановителя при выделении оксида азота (+4):



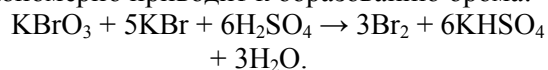
Не самым приятным побочным эффектом является и образование сернистого газа в результате реакции, протекающей после восстановления основного продукта:



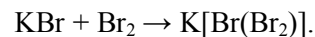
Достоинства данного способа – эффективный вывод примесей в раствор, позволяющий за два цикла добиться достаточной очистки благородного металла и простота переработки, а недостаток – выделение большого объема токсичных газов, как при растворении сырья, так и при восстановлении металла.

Окисление броматом калия

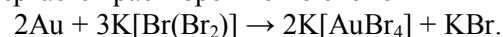
Разработан способ окисления золота броматом калия, действие которого можно представить последовательностью реакций. Введение бромата калия в раствор бромида закономерно приводит к образованию брома:



Ограниченная растворимость брома в воде может спровоцировать его переход в отдельную жидкую фазу. Для предупреждения этого нежелательного явления бром следует связать в комплекс (дибромобромат калия) дополнительным количеством бромида калия по схеме:

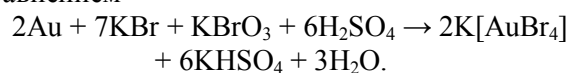


Содержащееся в перерабатываемом сырье металлическое золото предварительно отделяется от основной части более активных металлов (железа, олова, меди, серебра) путем их растворения в разбавленной азотной кислоте. Полученный золотосодержащий концентрат, имеющий остатки примесей, подвергается растворению по схеме



Ранее введенное в реакционную среду избыточное количество бромида калия выполняет полезную функцию образования устойчивого хорошо растворимого тетрабромоаурат(+3)-иона (см. табл. 1). При недостатке бромида калия образуется черный с металлическим блеском малорастворимый бромид золота (+3) (ПР (AuBr_3) = $4 \cdot 10^{-36}$ [5]), затрудняющий дальнейшее растворение перерабатываемого материала.

Суммарный процесс окислительного растворения золота можно представить уравнением



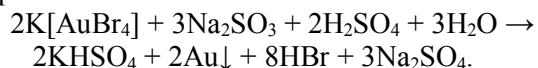
Реакция сопровождается изменением окраски раствора от характерной для брома, красно-оранжевой до темно-коричневой и протекает без выделения газов. Увеличение скорости растворения требует нагревания реакционной смеси, но при температуре выше 50°C возможно выделение паров брома.

Достоинством образующегося координационного иона золота является в его бóльшая устойчивость, по сравнению с аналогичными ионами серебра, меди и свинца (см. табл.), что способствует отделению основного компонента от менее благородных спутников. Конкуренцию может составить комплекс палладия, но дальнейшее разделение металлов легко осуществимо. Платина в рассматриваемую реакцию не вступает.

Характеристика устойчивости бромидных комплексов элементов I В группы, свинца, палладия и платины [5]

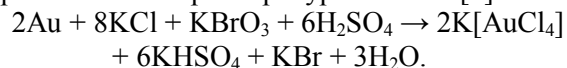
№	Комплексный ион	$K_{\text{нест.}}$	$K_{\text{уст.}}$
1	$[\text{CuBr}_2]^-$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$0,83 \cdot 10^6$
2	$[\text{AgBr}_2]^-$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	$0,22 \cdot 10^8$
3	$[\text{AgBr}_3]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$1,00 \cdot 10^8$
4	$[\text{AgBr}_4]^{3-}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$	$0,53 \cdot 10^9$
5	$[\text{AuBr}_2]^-$	$3,47 \cdot 10^{-13}$	$0,29 \cdot 10^{13}$
6	$[\text{AuBr}_4]^-$	$3,16 \cdot 10^{-32}$	$0,31 \cdot 10^{32}$
7	$[\text{PbBr}_3]^-$	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$0,20 \cdot 10^4$
8	$[\text{PbBr}_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^3$
9	$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	$7,94 \cdot 10^{-14}$	$0,12 \cdot 10^{14}$
10	$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	$3,16 \cdot 10^{-21}$	$0,31 \cdot 10^{21}$

Выделение металлического золота из полученного раствора проводится сульфитом натрия:



Преимущества разработанного способа перед классическим – небольшой расход реактивов и отсутствие токсичных газообразных продуктов как при растворении сырья, так и при восстановлении металла из раствора. Недостаток – высокая интенсивность окраски раствора, которая не позволяет контролировать полноту растворения сырья.

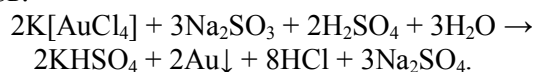
Этот недостаток легко преодолевается заменой раствора бромида калия на раствор хлорида. Процесс растворения протекает с образованием тетрахлороаурата калия [4]:



Образуется прозрачный раствор с характерной для тетрахлороаурат(+3)-иона желто-оранжевой окраской, не препятствующей наблюдению за растворением сырья. Возможно выделение небольшого количества хлора при введении окислителя.

Восстановление золота происходит количественно, с незначительным расходом

восстановителя и без выделения токсичных газов:



Проверка восстановленного металла показывает его высокую степень очистки до 99,8 % с незначительным присутствием серебра.

Несмотря на развитие способов электрохимического извлечения золота и других металлов из различных видов вторичного сырья [6, 7], полностью обойтись без химического окисления исходных сплавов и концентратов не удастся [8]. Комбинирование различных методов позволяет добиться комплексного извлечения полезных металлов, в том числе и золота в виде концентрата [9], однако окончательная очистка металла проводится через этап химической переработки.

Выводы

В результате проведенной работы сделаны следующие выводы:

1) качество извлечения золота из вторичного сырья требует предварительного удаления сопутствующих металлов;

2) использование бромата калия в качестве окислителя снижает расход реактивов и образование токсичных газообразных продуктов при растворении сырья и восстановлении золота;

3) затруднение контроля за растворением сырья интенсивной окраской комплексного соединения золота, образующегося в среде бромида калия, устраняется заменой на раствор хлорида калия.

Библиографический список

1. Эрисов А.Г. Общество с ограниченной ответственностью Компания «ОРИЯ». Способ переработки отходов электронной и электротехнической промышленности. RU., 2013. Пат. 2,502,813.
2. Бучихин Е.П. АО "ВНИИХТ" 2018. Способ переработки отходов электронной и электротехнической промышленности. RU., Пат. 2,644,719.
3. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф и др. Металлургия благородных металлов: учебник. М. Металлургия, 1987. С. 346–347

4. Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии. Иностранная литература. М. 1956. С. 486–487;
 5. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2006. С.588, с. 600.
 6. Дороничева Л.А. Крыщенко К.И., Дзегиленок В.Н., Нейланд А.Б. Способ переработки вторичного золото-содержащего сырья в чистое золото (варианты). RU., 2001. Пат. 2,176,279.
 7. Тепляков А.Н. «Национальный минерально-сырьевой университет "Горный"» Способ извлечения благородных металлов из отходов радиоэлектронной промышленности. RU., 2015. Пат. 2,553,320.
 8. Сонькин В.С. Сонькин В.С., Ковалев С.В., и др. Способ переработки сплава лигатурного золота. RU., 2014. Пат. 2,516,180.
 9. Кузнецов А.П. ООО «Никелевый штейн» Способ получения концентрата драгоценных металлов из продуктов переработки руды и вторичного сырья. RU., 2018. Пат. 2,673,590.
- References**
1. Erisov, A. G. limited liability Company "company "ORIYA "(2013). *Sposb pererabotki othodov electronnoy i electrotehnicheskoy promyshlennosty* [Method of waste processing of electronic and electrical industry]. Russian Federation, Pat. 2,502,813.
 2. Buchikhin, E. p. joint Stock company "Leading research Institute of chemical technology "(JSC "VNIИТ") (2018). *Sposb pererabotki othodov electronnoy i electrotehnicheskoy promyshlennosty* [Method of waste processing of electronic and electrical industry]. Russian Federation, Pat. 2,644,719.
 3. Maslennitsky, I. N., Chugaev, L. V., Borbat, V. F. et al. (1987). *Metallurgiya blagorodnykh metallov: utchebnik* [Metallurgy of noble metals: textbook]. Metallurgy. Moscow. Russian Federation. Pp. 346-347;
 4. Brauer, G. (1956). *Rukovodstvo po preparativnoy neorganicheskoy khimii* [Handbook of preparative inorganic chemistry. Foreign literature. Moscow. USSR. Pp. 486-487;
 5. Lidin, R. A., Andreeva, L. L., Molochko, V. A. (2006). *Constanty neorganicheskikh veschestv: spravotchnik* [Constants of inorganic substances: Handbook]. Bustard, Moscow. Russian Federation. Pp. 588, pp. 600.
 6. Doronicheva L. A. Kryshchenko Konstantin Ivanovich, Dzegilenok Vadim Nikolaevich, Neyland Anatoly Borisovich (2001). *Sposb pererabotki vtorichnogo zolotosoderzhashego syrja v tchistoe zoloto (varyanty)* [A method for processing secondary gold-containing raw materials into pure gold (variants)]. Russian Federation, Pat. 2,176,279.
 7. Teplyakov A. N. Federal state budgetary educational institution of higher professional education " national mineral and raw materials University "Gorny" (2015). *Sposb izvletcheniya blagorodnykh metallov iz othodov radioelectronnoy promyshlennosty* [Method of extraction of precious metals from waste of the radioelectronic industry]. Russian Federation, Pat. 2,553,320.
 8. Sonkin V. S. Sonkin Vladimir Semenovich, Kovalev Sergey Vasilyevich, Sidin Evgeny Gennadievich, Gelman Gennady Efimovich, Muraleev Adil Rinatovich, Maganov Dmitry Dmitrievich (2014). *Sposb pererabotki splava ligaturnogo zolota* [Method of processing an alloy of gold ligature]. Russian Federation, Pat. 2,516,180.
 9. Kuznetsov A. P. limited liability Company "Nickel matte" (2018). *Sposob polutcheniya concentrata dragotcennykh metallov iz produktov pererabotky rudy I vtorichnogo syrja* [A method for obtaining precious metal concentrate from ore processing products and secondary raw materials]. Russian Federation, Pat. 2,673,590.

Об авторах

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

About the authors

Korzanov Vyacheslav Sergeevich,
Candidate of chemical sciences, associate
professor Department of Inorganic Chemistry,
Chemical Technology and Technosphere
Security
Perm State University
614990, Bukireva st., 15, Perm, Russia.
KOR494@yandex.ru

Информация для цитирования:

Корзанов В.С. Окисление золота броматом калия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 337–341. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-337-341.

Korzanov V.S. *Okislenie zolota bromatom kaliia* [Oxidation of gold by potassium bromate] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 337–341 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-337-341.

УДК 542.61 : 547.775

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-342-350

М.И. Дегтев, А.А. Юминова, В.П. Кузалбаева

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ МОЛИБДЕНА (VI) В СИСТЕМАХ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Исследована экстракция макроколичеств молибдат-ионов (MoO_4^{2-}) в расслаивающихся системах, образованных диантипирилалканами (бутилДАМ – БДАМ, гексилДАМ – ГДАМ) с бензойной и салициловой (БК, СК) кислотами при различных концентрациях HCl , H_2SO_4 и HNO_3 . Показано, что в присутствии HCl кривая экстракции MoO_4^{2-} проходит через минимум (~60 %) при $C(\text{HCl}) = 1,5\text{--}2,0$ моль/л. В случае с H_2SO_4 или HNO_3 наблюдается уменьшение $E(\text{MoO}_4^{2-})$, %, начиная с 0,125 моль/л H_2SO_4 и при концентрации 2,5 моль/л извлечение не превышает 18 %. В системе с HNO_3 , начиная с 0,01 моль/л, наблюдается резкое падение степени извлечения молибдат-ионов. Электронные спектры, снятые для HCl или H_2SO_4 , имеют идентичный характер, что подтверждает одинаковый механизм извлечения молибдат-ионов. Расслаивающаяся система антипирин (АП) – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода показала высокую степень извлечения молибдат-ионов (~94 %) в условиях 0,25 моль/л HNO_3 ($\text{pH}_{\text{равн}} = 1,52$). Приведены сведения по влиянию неорганических высаливателей (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 на $E(\text{Mo})$, %. Максимальная степень извлечения молибдена (VI) ~ 99,2 % достигается в присутствии Na_2SO_4 (0,50–0,75 моль/л).

Ключевые слова: расслаивающиеся системы; экстракция; диантипирилалканы; антипирин; молибдат-ионы; неорганические высаливатели

M.I. Degtev, A.A. Yuminova, V.P. Kuzalbaeva

Perm State University, Perm, Russia

EXTRACTION OF MOLYBDENUM (VI) MACROAMOUNTS IN SYSTEMS WITHOUT ORGANIC SOLVENT

Extraction of macroamounts of molybdate ions (MoO_4^{2-}) in the stratified systems formed by diantipyrylalkanes (butyl DAM - BDAM, hexyl DAM - GDAM) with benzoic and salicylic (BK, SC) acids at various concentrations of HCl , H_2SO_4 and HNO_3 is investigated. There is shown, that the MoO_4^{2-} extraction curve passes through a minimum (~60%) in the presence of HCl at $C(\text{HCl}) = 1,5\text{--}2,0$ mol/l. In the case of H_2SO_4 or HNO_3 , a decrease in $E(\text{MoO}_4^{2-})$ is observed, %, starting from 0,125 mol/l H_2SO_4 and at a concentration of 2,5 mol/l the recovery does not exceed 18%. In the system with HNO_3 starting from 0.01 mol/l a sharp drop in the degree of extraction of molybdate ions is observed. The electron spectra recorded for HCl or H_2SO_4 are identical in character which confirms the same mechanism for the extraction of molybdate ions. The stratified system of antipyrine (AP) - sulfosalicylic acid (SSC) - water showed a high degree of extraction of molybdate ions (~94%) under conditions of 0,25 mol/l HNO_3 ($\text{pH} = 1,52$). Effect of inorganic salting out agents (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4) on $E(\text{Mo})$, % is given. The maximum degree of extraction of molybdenum (VI) ~ 99.2% is achieved in the presence of Na_2SO_4 (0,50–0,75 mol/l).

Keywords: stratified system; extraction; diantipyrylalkanes; antipyrine; molybdate ions; inorganic salting-out agents

© Дегтев М.И., Юминова А.А., Кузалбаева В.П., 2019

Введение

В данной работе изучена экстракция молибдат-ионов в системах без органического растворителя, образованных алкильными гомологами диантипирилметана (бутил-БДАМ и гексилдиантипирилметаном-ГДАМ) с бензойной (БК) и салициловой кислотами (СК), а также в расслаивающейся системе антипирин (АП) – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода в присутствии неорганических кислот или оснований, а также высаливателей.

Известно, что молибден (VI) экстрагируется из кислых растворов в органический растворитель в виде ионных ассоциатов, состоящих из крупного гидрофобного катиона, например соли фосфония, стибония и арсония [1], а также диантипирилметания (или его гомолога) и комплексного аниона металла [2–5]. Экстракция молибдена хлороформом из кислой среды (0,01–2 н. HCl) в виде внутрикомплексного соединения α – бензоинноксимата $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$ является селективным методом его отделения [6, 7]. Из среды 6–7 н. HCl молибден экстрагируется в виде хлоридного комплекса диэтиловым эфиром, метилизобутилкетонем, изоамиловым спиртом [8–9]. Из разбавленной соляной кислоты (pH~1) молибден экстрагируется в виде купфероната хлороформом [10] или изоамиловым спиртом [9].

Нами было исследовано извлечение макроколичеств молибдат-ионов в органическую фазу, образованную диантипирилалканами с бензойной и салициловой кислотами при концентрации HCl, равной 0,25–5,00 моль/л, H_2SO_4 – 0,25–2,50, HNO_3 – 0,01–1,30. По такой же

схеме исследована экстракция молибдат-анионов (MoO_4^{2-}) в расслаивающейся системе АП – ССК – H_2O .

Экспериментальная часть

Распределение ионов молибдена (VI) изучали в градуированных с притертыми пробками пробирках на 25 мл, помещая в них соответствующее количество раствора 0,1 моль/л исследуемого металла, навески БДАМ или ГДАМ, а также БК или СК из расчета концентрации каждого компонента 0,1 моль/л в объеме водной фазы 20 мл. Необходимое значение кислотности среды создавали введением в систему соответствующих количеств хлороводородной или серной кислот. Доводили общий объем водной системы до 20 мл дистиллированной водой и нагревали пробирки на водяной бане до 80–85 °С в течение 10–15 мин, перемешивая их содержимое не менее 4 раз по 1 мин. После нагревания пробирки охлаждали до комнатной температуры до полного разделения фаз.

Экстракцию MoO_4^{2-} из водной расслаивающейся системы АП – ССК – H_2O осуществляли в делительных воронках на 50 мл. Объем водной фазы был постоянным – 10,0 мл. В воронку помещали раствор 0,1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ до достижения концентрации 0,01 моль/л, приливали 2,0 моль/л растворы АП (3,00 мл) и ССК (1,50 мл), вносили соответствующую навеску высаливателя и необходимый объем до 10 мл доводили дистиллированной воды. Делительные воронки встряхивали на шейкере LOIPLS-220 (300 об/мин) в течение 5 мин и оставляли до полного расслоения и просветления фаз на 30 мин. При

необходимости дополнительно вводили в воронки неорганические кислоты (HNO_3) или щелочь (KOH) для создания определенного значения pH среды. По сути, расслаивание водной системы АП – ССК – H_2O на две жидкие «самостоятельные» фазы (ОФ и ВФ) и извлечение ионов металлов в ОФ объединены в одноступенчатый процесс.

Распределение макроколичеств ионов молибдена (VI) между фазами во всех указанных системах устанавливали комплексонометрически, определяя содержание молибдена (VI) отдельно в водной и органической фазах [11].

Для этого аликвотную часть водной фазы помещали в коническую колбу на 250 мл, добавляли 5 мл раствора H_2SO_4 (1:4), 2 г сернокислого гидразина, избыток 0,025 моль/л раствора ЭДТА и кипятили полученную смесь в течение 10 мин. Смесь нейтрализовали 10 %-ным раствором аммиака до $\text{pH} = 2-3$ и оттитровывали избыток ЭДТА 0,025 моль/л раствором нитрата висмута в присутствии смеси индикаторов ксиленолового оранжевого и метилтимолового синего (1:3).

Для определения молибдена (VI) в ОФ систем БДАМ (ГДАМ) – БК (СК) – HCl (H_2SO_4) – H_2O предварительно проводили его экстракцию. Органическую фазу растворяли в 10 мл хлороформа и встряхивали в течение 2–3 мин с 10 мл 10 %-ного раствора аммиака. Прозрачный хлороформный слой отбрасывали, а водный слой промывали 2 раза чистым хлороформом по 3 мл и помещали в коническую колбу для титрования. Далее определение молибдена проводили методом, описанным выше.

Результаты и их обсуждение

Зависимость степени извлечения молибдат-ионов в водных системах, образованных БДАМ (ГДАМ) и БК (СК) от концентрации неорганических кислот, представлена на рис. 1. Кривая экстракции проходит через минимум для ГДАМ (54 %) при $\text{C}(\text{HCl}) = 2$ моль/л и в случае БДАМ (37 %) при 1,5 моль/л HCl . Максимальное извлечение элемента (99 %) наблюдается при $\text{C}(\text{HCl}) = 0,10-0,25$ моль/л для обоих реагентов, второй максимум (94 %) для реагента ГДАМ и 66 % – БДАМ при $\text{C}(\text{HCl}) = 4-5$ моль/л. Количественное извлечение при низкой кислотности связано с существованием молибдена в виде молибденовой кислоты, анионная часть которой образует хорошо растворимый комплекс в ОФ с катионом, представленным протонированной молекулой БДАМ или ГДАМ. Наличие минимума на кривой и дальнейшее повышение степени извлечения Mo (VI) объясняется особенностями существования различных форм молибдена в водных растворах. При кислотности водной фазы более 2 моль/л органическая фаза остается жидкой после полного расслаивания системы, в то время как при низкой кислотности водного раствора (0,25–1,00 моль/л) выпадает желтый осадок. Из рис.1 следует, что молибден лучше извлекается гомологом, имеющим больший алкильный радикал, который обеспечивает большую основность и, как следствие, более качественную протонизацию реагента, то есть гексилдиантипирилметаном [12–16].

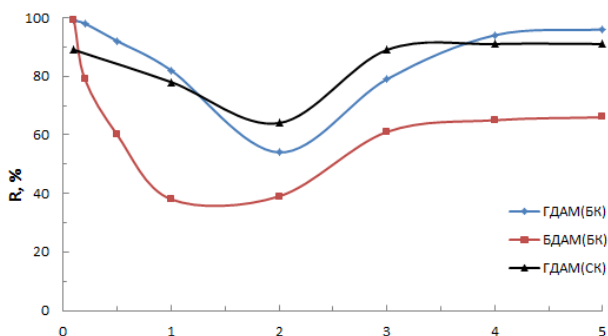


Рис. 1. Распределение молибдат-ионов в системе БДАМ (ГДАМ) – БК (СК) – H_2O в зависимости от кислотности водной фазы ($C_{ГДАМ} = C_{БК} = 0,1$ моль/л, $C_{Mo} = 0,01$ моль/л)

Для установления оптимальных условий извлечения Мо (VI) исследовано влияние на его распределение различных факторов. Поскольку значимый вклад в процесс фазообразования вносит природа органической кислоты, то естественно было заменить бензойную кислоту на более сильную – салициловую. При этом интервал кислотности ВФ по неорганической кислоте оставался тем же и создавался хлороводородной кислотой. Кривая экстракции молибдена имеет аналогичную форму и также проходит через минимум (рис. 1). То есть, можно предположить, что органическая кислота не оказывает значительного влияния на механизм экстракции молибдена, поэтому в дальнейших исследованиях использовалась бензойная кислота.

Поскольку БК и СК не показали различия в экстракции Мо (VI) в водных расслаивающихся системах в присутствии БДАМ или ГДАМ, то несомненный интерес вызывало влияние неорганических кислот на степень извлечения молибдена (VI). Как следует из рис. 2, демонстрирующего кривую

экстракции Мо (VI) в системе ГДАМ – БК – H_2SO_4 , наблюдается отсутствие минимума в степени извлечения Мо (VI).

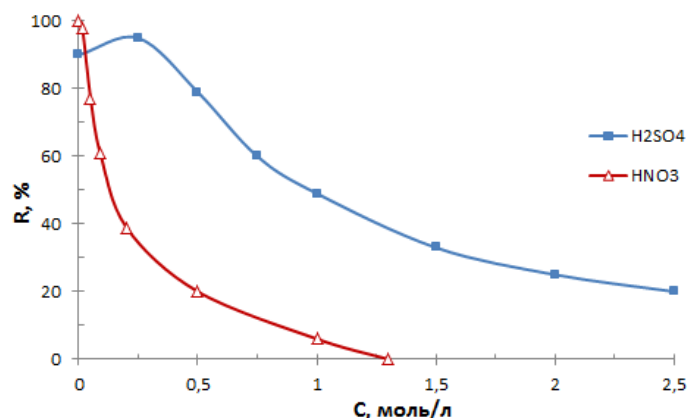


Рис. 2. Распределение молибдат-ионов в системе ГДАМ – БК – H_2SO_4 (HNO_3) – H_2O в зависимости от кислотности водной фазы ($C_{ГДАМ} = C_{БК} = 0,1$ моль/л, $C_{Mo} = 0,01$ моль/л)

И как оказалось, серная кислота увеличивает объем образующейся органической фазы до 2,0 мл (в случае с хлороводородной кислотой этот параметр составлял 1,6 мл). При этом степень извлечения молибдена (VI) падает до 18 % с увеличением концентрации серной кислоты до 5 моль/л. Можно предположить, что хлорид-ионы оказывают влияние на форму существования элемента. Это предположение подтверждается и тем, что окраска органической фазы, возникающей в присутствии H_2SO_4 при невысокой концентрации H_2SO_4 (0,125 моль/л), имеет желтую окраску (как и в случае HCl), однако при $C(H_2SO_4)$ более 2 моль/л фаза приобретает сине-зеленый цвет, характерный для молибденовой сини.

Для установления общих закономерностей извлечения молибдена (VI) в расслаивающихся системах без органического

растворителя рассмотрена система, образованная антипирином и сульфосалициловой кислотой. Преимуществом данной экстракционной системы перед системами с участием производных антипирина (БДАМ, ГДАМ), является время расслаивания и способность полученной ОФ растворяться в воде. Необходимо отметить возможность расслаивания такой системы не только в присутствии неорганической кислоты, но и неорганического основания, например КОН, что сообщалось ранее в работах [17–19]. На рис. 3 приведены сведения по экстракции макроколичеств ($0,01$ моль/л) ионов молибдена (VI) в ОФ в расслаивающейся системе АП – ССК – H_2O .

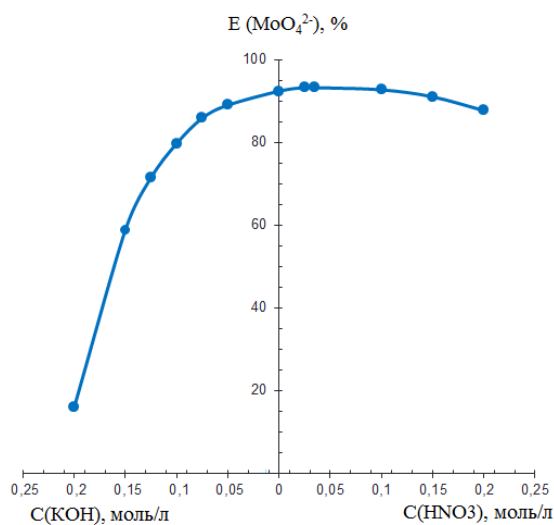


Рис. 3. Зависимость степени извлечения $1 \cdot 10^{-4}$ моль ионов молибдена (VI) от кислотности среды в системе АП – ССК – H_2O (моль/л: АП – 0,6; ССК – 0,3; $C(KOH) = 1,0$ моль/л; $C(HNO_3) = 1,0$ моль/л)

Максимальная степень извлечения (93,6 %) наблюдается при концентрации азотной кислоты $0,025$ моль/л, $pH_{равн} = 1,52$. Дальнейшее увеличение концентрации $HNO_3 > 0,05$ моль/л уменьшает извлечение молибдат-

ионов, однако при $C(HNO_3)$, равной $0,2$ моль/л, $E(MoO_4^{2-})$ составляет 87,7 %. Введение КОН оказывает большее влияние на экстракцию элемента и при $C(KOH)$, равной $0,2$ моль/л, его извлечение не превышает 16 %. По-видимому, это связано, с одной стороны, с нейтрализацией ССК и образованием сульфосалицилата калия, что приводит к нарушению отношения концентраций АП : ССК и, как следствие, к уменьшению объема ОФ и $E(MoO_4^{2-})$, %. С другой стороны, Мо (VI) переходит в устойчивую форму K_2MoO_4 , что также является причиной уменьшения $E(MoO_4^{2-})$.

С целью повышения степени извлечения молибдена (VI) исследовано влияние на этот процесс ряда неорганических солей-высаливателей (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4). При этом дополнительно вводили $0,25$ мл $1,0$ моль/л HNO_3 для создания оптимального значения $pH_{равн}$ (1,52). Полученные данные приведены на рис. 4.

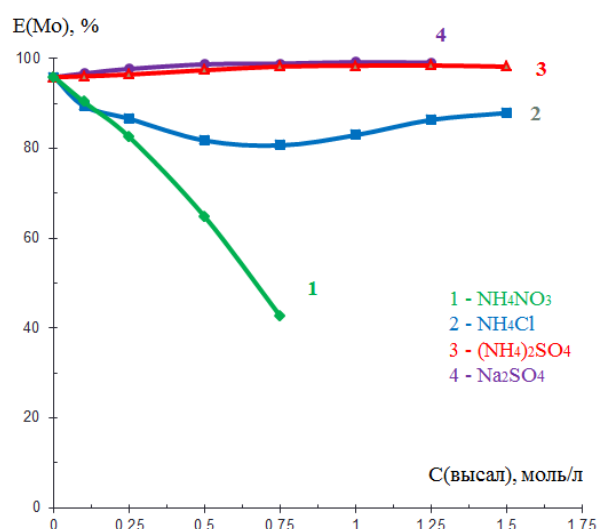


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов молибдена (VI) от концентрации высаливателей ($C_{АП} = 0,60$ моль/л, $C_{ССК} = 0,30$ моль/л, $C(HNO_3) = 0,025$ моль/л)

Как следует из рис. 4, максимальную степень извлечения молибдена (VI) обеспечивают 1,25 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (98,5 %), и 1,00 моль/л Na_2SO_4 (99,2 %). Необходимо отметить, что введение высаливателя увеличивает объем органической фазы почти вдвое ($V_{\text{ОФ}} = 2,2$ мл). По высаливающей способности, увеличивающей $E(\text{Mo})$, %, неорганические соли расположены в последовательности: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{NH}_4\text{Cl}$.

В оптимальных условиях расслаивания водной системы АП – ССК – H_2O – Na_2SO_4 построена изотерма экстракции молибдена (VI). Насыщение ОФ происходит при общей концентрации элемента в системе равной 0,53 моль/л, при этом концентрация молибдена (VI) в органической фазе составляет 0,41 моль/л. Оказалось, что с увеличением общего количества молибдена степень его извлечения в органическую фазу возрастает.

Оценивая приведенные результаты, можно отметить, что водная экстракционная система, образованная антипирином и сульфосалициловой кислотой в присутствии азотной кислоты и высаливателя, позволяет количественно извлекать макроколичества молибдена (VI), что дает возможность его извлечения из различных по составу объектов.

Заключение

Установлены закономерности распределения Мо (VI) из кислых водных растворов в органическую микрофазу, образованную диантипирилалканами и бензойной (салициловой) кислотой. Исследована возможность извлечения MoO_4^{2-} -анионов из растворов в расслаивающейся системе,

образованной антипирином и сульфосалициловой кислотой. Показано влияние природы кислоты, кислотности среды, введения неорганических высаливателей на распределение MoO_4^{2-} между водной и органической фазами. В оптимальных условиях извлечения построена изотерма экстракции молибдена (VI), свидетельствующая о высокой экстракционной емкости ОФ.

Библиографический список

1. Иванов В.М., Бусев А.И., Соколова Т.А. Экстракция в аналитической химии вольфрама // Журнал аналитической химии. 1975. Т. 30, вып. 9. С. 1784–1800.
2. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И., Жидик Л.Г. Диантипирилметанпирокатехинатный комплекс молибдена и его аналитическое применение // Украинский химический журнал. 1970. Т. 36, вып. 7. С. 703–706.
3. Шевчук И.А., Дегтяренко Л.И. Определение микроколичеств высокомолекулярных органических оснований // Заводская лаборатория. 1968. Т. 34, № 8, С. 932–934.
4. Акимов В.К., Бусев А.И. Диантипирилпропилметан как аналитический реагент // Заводская лаборатория. 1972. Т. 38, № 1. С. 3–5.
5. Подчайнова В.Н., Долгоров А.В., Хазимова Л.А., Макаренко Н.П. Фотометрическое определение молибдена (VI) дитиопирилметаном // Межвуз. сб. науч. трудов «Органические реагенты в аналитической химии», Пермь: Пермский ун-т, 1981. С. 82–86.

6. Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 531 с.
7. Will F., Yoe J. Colorimetric determination of molybdenum with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate // *Analytica Chimica Acta*. 1953. Vol. 8. P. 546–557.
8. Бусев А.И., Фролкина В.А. Механизм экстракции молибдена (V) из солянокислых растворов. // *Журнал неорганической химии*. 1969. Т.14, вып. 5. С.1289–1295.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 324 с.
10. Peng P., Sandell E.B. Simultaneous spectrophotometric determination of tungsten and molybdenum with thiocyanate after α -benzoinoxime extraction // *Analytica Chimica Acta*. 1963. Vol. 29. P. 325–334.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
12. Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов // *Журн. прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 8. С. 1174–1183.
13. Дегтев М.И., Юминова А.А., Аликина Е.Н. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения макроколичеств ионов индия (III) // *Вода: химия и экология*. 2014. № 1(66). С. 86–91.
14. Дегтев М. И., Юминова А.А., Амиджанов А. А., Максимов А. С. Расслаивающиеся системы антипирина, сульфосалициловой кислоты, сульфата натрия и воды для извлечения макроколичеств ионов металлов // *Доклады АН Республики Таджикистан*. 2014. Т. 57, № 4. С. 315–320.
15. Амиджанов А.А., Дегтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н. Диантипирилалканы – эффективные реагенты в расслаивающихся системах с бензойной и салициловой кислотами // *Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук*. 2014. № 1 (154). С. 76–83.
16. Попова О.Н., Дегтев М.И., Рогожников С.И. Экстракция ионов олова (II) и (IV) в расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – хлороводородная кислота – вода // *Вода: химия и экология*. 2012. № 11 (53). С. 85–90.
17. Дегтев М. И., Юминова А.А., Максимов А. С. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического растворителя // *Вода: химия и экология*. 2015. № 10(88). С. 75–81.
18. Дегтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н., Копылова М.Д. Расслаивающаяся система с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции ионов металлов // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2014. № 1(13). С. 28–39.
19. Дегтев М. И., Юминова А.А., Копылова М.Д. Распределение ионов железа (III) в расслаивающейся системе антипирина, сульфосалициловой кислоты и высаливателя // *Приволжский научный вестник*. 2013. № 11(27). С. 32–36.

References

- Ivanov, V.M., Busev, A.I. and Sokolova T.A. (1975), «Extraction of tungsten in analytical chemistry », *Journal of analytical chemistry*. Vol. 30, no. 9. p. 1784–1800 (In Russ.).
- Tananayko, M.M., Gorenstein, L.I. and Zhidik, L.G. (1970), «Diantipyrylmethanepyroocatechinate molybdenum complex and its analytical application», *Ukrainian Chemical Journal*. Vol. 36, no. 7. p. 703–706 (In Russ.).
- Shevchuk, I.A. and Degtyarenko, L.I. (1968), «Determination of micro quantities of high molecular weight organic bases», *Industrial Laboratory*. Vol. 34. no. 8, p. 932–934 (In Russ.).
- Akimov, V.K. and Busev, A.I. (1972) «Diantipyrylpropylmethane as an analytical reagent», *Industrial Laboratory*. Vol. 38. no. 1. p. 3-5 (In Russ.).
- Podchaynova, V.N., Dolgorev, A.V., Khazemova, L.A. and Makarenko, N.P. (1981), «Photometric determination of molybdenum (VI) with dithiopyrilmethane», *Interacademic collection of scientific papers "Organic reagents in analytical chemistry"*, Perm: Perm University. p. 82–86 (In Russ.).
- Umland, F. *Complex compounds in analytical chemistry: theory and practice of application*. Mir, Moscow, Russia. 531 p.
- Will, F. and Yoe, J. (1953), «Colorimetric determination of molybdenum with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate», *Analytica Chimica Acta*. Vol. 8. p. 546–557.
- Busev, A.I. and Frolkina, V.A. (1969), «The mechanism of extraction of molybdenum (V) from hydrochloric acid solutions», *Journal of inorganic chemistry*. Vol.14, no 5. p.1289–1295 (In Russ.).
- Marchenko, Z. *Photometric determination of elements*. Mir, Moscow, Russia. 332 p.
- Peng, P. and Sandell, E.B. «Simultaneous spectrophotometric determination of tungsten and molybdenum with thiocyanate after α -benzoinoxime extraction», *Analytica Chimica Acta*. 1963. Vol. 29. p. 325–334.
- Schwarzenbach, G. and Flashka G. (1970), *Complexometric titration*. Chemistry, Moscow, Russia. 360 p.
- Degtev, M.I., Popova, O.N. and Yuminova, A.A. (2013), «Exfoliating systems without an organic solvent are an effective and safe type of metal ions extraction», *J. of Applied Chemistry*. Vol. 86. no. 8. p. 1174–1183 (In Russ.).
- Degtev, M.I., Yuminova, A.A. and Alikina, E.N. (2014), «The exfoliating system of antipyrine - sulfosalicylic acid - water for the extraction and determination of trace amounts of indium (III) ions», *Water: chemistry and ecology*. no. 1 (66). p. 86–91 (In Russ.).
- Degtev, M.I., Yuminova, A.A., Aminjanov, A.A. and Maksimov A.S. (2014), «Exfoliating systems of antipyrine, sulfosalicylic acid, sodium sulfate and water for the extraction of macro-amounts of metal ions», *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*. Vol. 57. no. 4. p. 315–320 (In Russ.).
- Aminjanov, A.A., Degtev, M.I., Yuminova, A.A. and Popova O.N. (2014), «Diantipyrylalkanes - effective reagents in exfoliating systems with benzoic and salicylic acids», *News of the Academy of Sciences of the*

- Republic of Tajikistan. Department of physical, mathematical, chemical, geological and technical sciences. no. 1 (154). p. 76–83 (In Russ.).
16. Popova, O.N., Degtev, M.I. and Rogozhnikov S.I. (2012), «Extraction of tin (II) and (IV) ions in the exfoliating system of antipyrine - sulfosalicylic acid - hydrochloric acid - water», *Water: chemistry and ecology*. no. 11 (53). p. 85–90 (In Russ.).
17. Degtev, M.I., Yuminova, A.A. and Maksimov A.S. (2015), « Concentration method of trace amounts of gallium, indium, iron (III), scandium and thallium (III) without the use of an organic solvent», *Water: chemistry and ecology*. no. 10 (88). p. 75–81 (In Russ.).
18. Degtev, M.I., Yuminova, A.A., Popova, O.N. and Kopylova, M.D. (2014), «The exfoliating system with antipyrine and sulfosalicylic acid for the extraction of metal ions», *Bulletin of Perm University. Series «Chemistry»*. no. 1 (13). p. 28–39 (In Russ.).
19. Degtev, M.I., Yuminova, A.A. and Kopylova M.D. (2013), «Distribution of iron (III) ions in the exfoliating system of antipyrine, sulfosalicylic acid and salting out agent», *Privolzhsky scientific bulletin*. no. 11 (27). p. 32–36 (In Russ.).

Об авторах

Дегтев Михаил Иванович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
anchem@psu.ru

Юминова Александра Александровна,
кандидат химических наук, доцент
кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
aleks3004@list.ru

Кузалбаева Виктория Павловна,
магистр кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
vkuzalbaeva@gmail.com

About the authors

Degtev Mikhail Ivanovich,
doctor of chemistry, professor, the head of a chair
of analytical chemistry and expertise
Perm State University
15 Bukirev St., Perm, Russia, 614990
anchem@psu.ru

Yuminova Aleksandra Aleksandrovna,
candidate of chemistry, docent of analytical
chemistry and expertise
Perm State University
15 Bukirev St., Perm, Russia, 614990
aleks3004@list.ru

Kuzalbayeva Viktoriya Pavlovna,
magister of analytical chemistry and expertise
Perm State University
15 Bukirev St., Perm, Russia, 614990
vkuzalbaeva@gmail.com

Информация для цитирования:

Дегтев М.И., Юминова А.А., Кузалбаева В.П. Экстракция макроколичеств молибдена (VI) в системах без органического растворителя // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 342–350. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-342-350.

Degtev M.I., Yuminova A.A., Kuzalbaeva V.P. *Ekstraksiia makrokolichestv molibdena (VI) v sistemakh bez organicheskogo rastvoritelia* [Extraction of molybdenum (VI) macroamounts in systems without organic solvent] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 342–350 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-342-350.

УДК 547.386

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-351-358

В.С. Васильев¹, Ю.Б. Ельчищева¹, П.Т. Павлов¹, Л.Г. Чеканова²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии, Пермь, Россия

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

N-(2,2-ДИМЕТИЛПРОПАНОИЛ)-N'-P-ТОЛУОЛСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu (II), Co (II), Ni (II) И Zn (II) В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ

Рассмотрены процессы комплексообразования ионов Cu (II), Co (II), Ni (II) и Zn (II) в аммиачных растворах с N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-p-толуолсульфонилгидразином (НППТ). Методами насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция», сдвига равновесия, пересечения кривых и кондуктометрического титрования найдены соотношения [Cu(II)]:[НППТ] = 1:1 и 1:2. Изучено влияние солей аммония на примере (NH₄)₂SO₄ на степень осаждения ионов Cu (II).

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

V.S. Vasilev¹, Y.B. Elchishcheva¹, P.T. Pavlov¹, L.G. Chekanova²

¹ Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

THE COMPLEX FORMATION OF

N-(2,2-DIMETHYLPROPANOYL)-N'-P-TOLUENESULFONYLHYDRAZINE WITH Cu(II), Co(II), Ni(II) AND Zn(II) IONS IN AMMONIA SOLUTIONS

The complexation of Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) ions in ammonia solutions with N-(2,2-dimethylpropanoyl)-N'-p-toluenesulfonylhydrazine are considered. The molar ratios [Cu]:[R]=1:1 and 1:2 were found in solution by various methods. The effect of ammonium sulfate on the precipitating ability of the reagent with Cu(II) ions was also studied.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; complex formation; organic ligands; non-ferrous metals

Введение

Процессы комплексообразования металлоионов находят широкое применение как непосредственно в практике химического анализа [1], так и в промышленных процессах. Изучение комплексообразования ионов металлов позволяет значительно расширять возможности используемых методов разделения и концентрирования, оптимизировать и повышать эффективность конкретных методик. Одной из перспективных областей в данном направлении является исследование комплексообразования металлов с органическими реагентами.

Ранее Н.Е. Воробьевой, В.П. Живописцевым и др. была показана возможность использования некоторых соединений ряда ацилсульфонилгидразинов для экстракционно-фотометрического определения осмия [2–6].

В работах [7–9] рассмотрены комплексообразующие свойства представителей *N*-ацил-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразинов $RCONHNHSO_2C_6H_4CH_3$ ($R = C_4H_9, C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_8H_{15}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}$) с ионами $Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)$ и $Ag(I)$ в аммиачных средах, в рамках чего исследованы равновесия в растворах, найдены молярные соотношения [металл]:[реагент], а также выделены и проанализированы соответствующие комплексные соединения. Связывание металла в малорастворимое соединение в результате реакции комплексообразования позволяет достичь высоких значений степени осаждения (99,9 %), что подтверждает возможность эффективного применения реагентов данного ряда в процессах концентрирования. Проведение флотационного доизвлечения [10] на

модельных растворах миллиграммовых (концентрация от 3–5 мг/л до 50 мг/л) количеств ионов металла из щелочных сред при соотношении [металл]:[реагент] = 1:1 показало количественное извлечение (более 99,9 %) при одиночной флотации десятков мг и достижение глубокой очистки растворов при совместном (коллективном) флотационном концентрировании нескольких мг – более 96,0 %. Таким образом, перспективно использование исследованных реагентов в качестве собирателей при извлечении металлов из щелочных и аммиачных растворов с помощью ионной флотации.

Дальнейшее изучение ряда *N*-ацил-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразинов представлено исследованиями реагентов с небольшими *N*-ацильными радикалами (R – формил, пропаноил, бутаноил) [11]. В ходе рассмотрения физико-химических и комплексообразующих свойств реагентов отмечена также высокая (более 98,8 %) степень осаждения $Cu(II), Co(II)$ и $Zn(II)$ из аммиачных растворов при оптимальных условиях.

В рамках настоящей работы рассматриваются комплексообразующие свойства *N*-(2,2-диметилпропаноил)-*N'*-*n*-толуолсульфонилгидразина, – имеющего небольшой разветвленный ацильный остаток трет-карбоновой пивалиновой кислоты, – с ионами меди (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) в аммиачных средах.

Экспериментальная часть

1. Реагенты и оборудование

В качестве рабочих использовали водные растворы сульфатов $Cu(II), Co(II), Ni(II)$ и $Zn(II)$ марок «х.ч.» или «ч.д.а.» ($1,0 \cdot 10^{-2}$

² моль/л), точные концентрации которых устанавливали комплексометрическим титрованием [12]; применяли: $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольные растворы органического реагента; растворы аммиака (0,01, 0,1, 1,0 и 2,0 моль/л) и сульфата аммония марки «х.ч.» (2,0 моль/л).

Кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo, Швейцария). Значения $pH_{равн}$ измеряли на лабораторном pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) со стеклянным комбинированным pH-электродом общего назначения ЭСК-10603/7. Остаточные концентрации ионов металлов после осаждения определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой АЭС-ИСП (Thermo iCAP 6500 DUO, USA).

2. Методики проведения экспериментов

Осаждение ионов металлов из аммиачных растворов проводили следующим образом: в мерные колбы на 25,0 мл вносили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора металла, добавляли необходимое количество раствора аммиака для создания определенного значения pH, вводили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольного раствора N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-n-толуолсульфонилгидразина, доводили дистиллированной водой до метки, перемешивали. После созревания осадка в течение 5 минут, фильтровали через бумажный фильтр с синей лентой, в фильтрате замеряли значение $pH_{равн}$, а остаточное содержание металла в растворе определяли с помощью АЭС-ИСП.

Получение кривой насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» включало получение комплекса металла с реагентом

аналогично описанному выше, после чего содержимое колбы количественно переносили в делительную воронку, добавляли 5,0 мл толуола, встряхивали в течение 5 минут. Далее проводили реэкстракцию в две ступени: добавляли к ОФ 5,0 мл 1 М серной кислоты. Содержание металла в водной и органической фазах определяли комплексометрическим титрованием ЭДТА.

Результаты и обсуждение

На основании остаточных концентраций в растворе после осаждения была построена зависимость степени осаждения (S, %) ионов Cu (II), Co (II) и Zn (II) с НППТ от равновесного значения pH раствора (рис. 1): $S - pH_{равн}$, где

$$S = (C_{исх} - C_{ост})/C_{исх} \cdot 100\%,$$

$C_{исх}$ – исходная концентрация металла в водной фазе (мг/л), $C_{ост}$ – концентрация металла в водной фазе после осаждения с реагентом (мг/л).

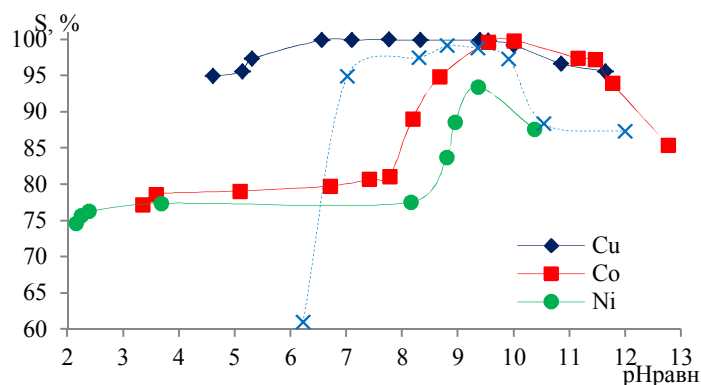


Рис. 1. Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Cu (II), Co (II), Ni (II) и Zn (II) из аммиачных растворов с НППТ от $pH_{равн}$ раствора; $C_{Cu(II)}^{исх} = 74,7$ мг/л, $C_{Co(II)}^{исх} = 69,2$ мг/л, $C_{Ni(II)}^{исх} = 66,0$ мг/л, $C_{Zn(II)}^{исх} = 70,3$ мг/л, $[Me(II)]:[НППТ] = 1:1$.

Высокая (более 99,9 %) степень осаждения ионов Cu (II) с НППТ наблюдается в достаточно широком диапазоне значений $pH_{равн}$ – от 6,5 до 10,0. Для Co (II) и Zn (II) интервал $pH_{равн}$ со степенью осаждения более

95,0 % несколько меньше и составляет, соответственно, порядка трех (от 8,5 до 11,5) и четырех единиц (от 7,0 до 10,0). Максимальное осаждение никеля (II) в условиях эксперимента с НППТ не превышало 93,5 % (остаточная концентрация – 4,85 мг/л). Снижение степени осаждения после $pH_{равн} = 10$ можно связать с увеличением доли конкурирующих реакций, в результате которых образуются водорастворимые соединения (например, переход в аммиачные комплексы).

Изучение молярных соотношений [Me (II)]:[НППТ] в растворе проводили на примере ионов Cu (II) методом насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» (рис. 2), обработкой, полученной кривой методом сдвига равновесия (рис. 3а) [13] и пересечения кривых (рис. 3б) [14].

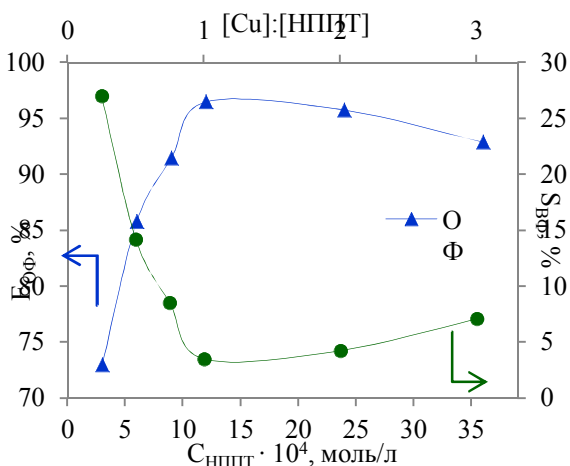


Рис. 2. Зависимость степени извлечения (E, %) и степени осаждения (S, %) Cu (II) с НППТ от концентрации реагента; $C_{Cu(II)^{исх}} = 89,6$ мг/л, $pH_{равн} \sim 9$.

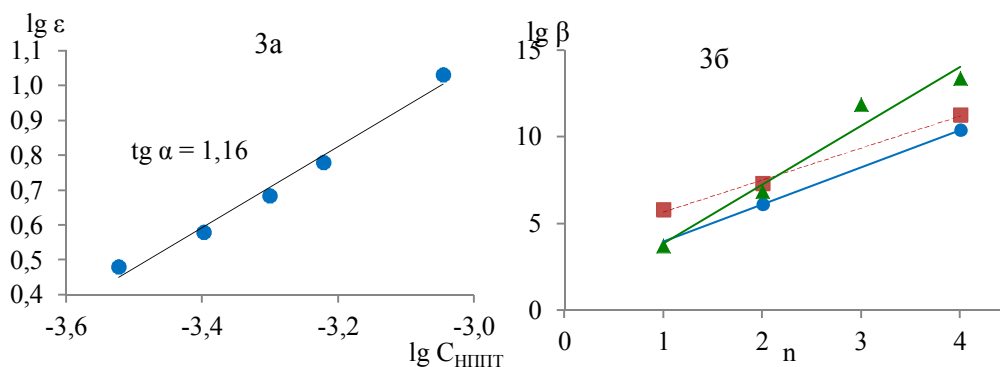


Рис. 3. Обработка кривой насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» методом сдвига равновесия (3а) и методом пересечения кривых (3б)

В случае построения кривой насыщения в варианте «экстракция-реэкстракция» (экстрагировании комплекса несмешивающимся с водой растворителем – толуолом) обработка методом сдвига равновесия несколько изменяется, и уравнение приобретает следующий вид:

$$\varepsilon = \lg \frac{E_{i,O}}{E_{max,O} - E_{i,O}} = \lg(\beta_n K_{D,n}) + n \lg[R]_B,$$

где β_n – общая константа устойчивости комплекса, n – число лигандов, приходящихся на один ион металла, $K_{D,n}$ – константа распределения комплексного соединения между водной и органической фазами.

Тогда при построении графика $\lg \varepsilon - \lg[R]_B$ тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс будет равен n .

Изучение молярных соотношений [Cu (II)]:[НППТ] проводили также методом кондуктометрического титрования (рис. 5).

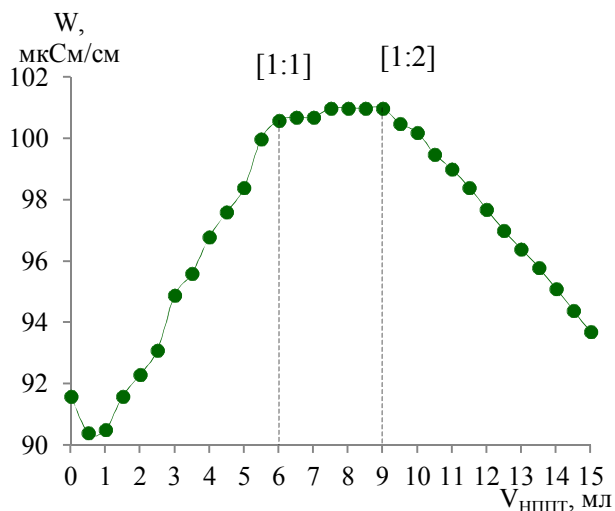


Рис. 5. Зависимость электропроводности раствора (W , мкСм/см) CuSO_4 от количества осадителя НППТ; $C_{\text{исх}}(\text{НППТ}) = C_{\text{исх}}(\text{CuSO}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $V_0(\text{CuSO}_4) = 5,0$ мл, $V_{\text{общ}} = 60$ мл, $\text{pH}_{\text{исх}} = 8,81$ (аммиачная среда), $[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$

На основании полученных данных можно предположить образование комплексов в растворе с молярными соотношениями [Cu (II)]:[НППТ] как 1:1, так и 1:2.

Поскольку промышленные сточные воды (в т.ч. гальванических производств) содержат соли аммония, концентрации которых могут варьироваться в достаточно широком диапазоне (например, в некоторых стоках текстильной промышленности – 5,5 мг/л, пищевой промышленности – от 5,3 до 150 мг/л, черной металлургии порядка 40 мг/л, при этом $\text{ПДК}_{\text{рх}}(\text{NH}_4^+) = 0,5$ мг/л [15]), а одной из областей возможного применения исследуемого реагента является доочистка стоков, то актуальным является изучение влияния солей аммония на эффективность осаждения (рис. 6).

Установлено, что в присутствии сульфата аммония с концентрацией 0,2 моль/л степень осаждения Cu (II) снижается до 92 %.

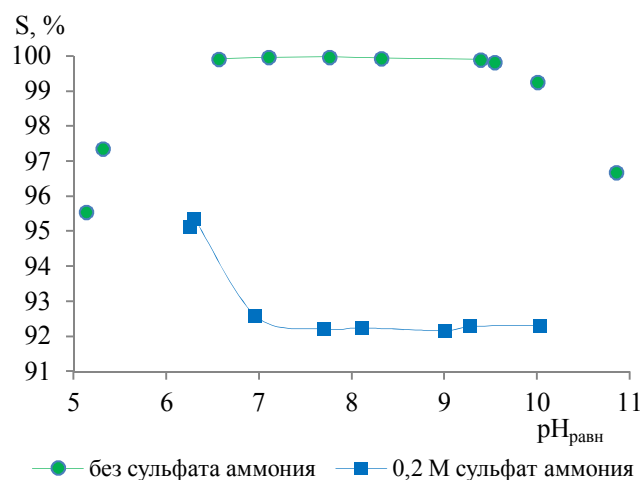


Рис. 6. Изменение степени осаждения Cu (II) с НППТ из аммиачных растворов от $\text{pH}_{\text{равн}}$ в присутствии 0,2 моль/л сульфата аммония; $C_{\text{Cu(II) исх}} = 74,7$ мг/л, $[\text{Cu (II)}]:[\text{НППТ}] = 1:1$

Библиографический список

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. 4-е изд. М.: Химия, 1976. 472 с.
2. Воробьева Н.Е., Живописцев В.П., Павлов П.Т. Экстракционно-фотометрическое определение осмия(VI) N'-(п-толилсульфонил)гидразидом бензиловой кислоты // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 44, № 3. С. 467–471.
3. 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.
4. Воробьева Н.Е., Живописцев В.П., Павлов П.Т. Метод определения осмия в продуктах окислительно-щелочного плавления // Зав... лаб... 1989. Т. 55, № 10. С. 15–16.

5. Воробьева Н.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. Исследование комплексообразования осмия (VI) с N'-бензилоил-N-фенилсульфонилгидразином // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1991. Т. 34, № 3. С. 17–20.
6. Павлов П.Т., Воробьева Н.Е., Посягин Г.С., Живописцев В.П. Физико-химические свойства и аналитическое применение N'-бензилоил-N-арил(алкил)сульфонилгидразинов // Журнал общей химии. 1991. Т. 61, № 4. С. 992–996.
7. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Воронкова О.А., и др. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов ацилсульфонилгидразинами // Химическая технология. 2011. №12. С. 754-759.
8. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радусhev А.В., и др. Комплексообразование N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов в аммиачных средах // Журнал неорг... химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 112–116.
9. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Воронкова О.А., и др. II Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»: сб. докл. Пермь, 2010. С. 271–275.
10. Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г., и др. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)-гидразинами // Журнал прикл... химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 2005–2010.
11. Кириевская В.О., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)-гидразины – реагенты для концентрирования ионов цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. № 1. С. 58–71.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
13. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. 5-е изд. Л.: Химия, 1986. 432 с.
14. Пеикова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
15. Приказ Минсельхоза России «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 12 октября 2018 года)» от 13 декабря 2016 г. № 552 // Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru. 2017 г. № 0001201701160006 с изм. и дополн. в ред. от 12 октября 2018 г.

References

1. Kreshkov, A.P., (1976), *Osnovy analiticheskoy khimii. Teoreticheskiye osnovy. Kachestvennyy analiz* [Fundamentals of analytical chemistry. Theoretical basis. Qualitative analysis], 4th ed., Khimiya, Moscow, Russia.
2. Vorobyeva, N.E., Zhivopistsev, V.P. and Pavlov, P.T. (1989), “Extraction-photometric determination of osmium (VI) N'-(n-tolylsulfonyl)benzyl acid hydrazide”, *Journal*

- of *Analytical Chemistry*, vol. 44, no. 3, pp. 467–471.
3. Vorobyeva, 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.
 4. Vorobyeva, N.E., Zhivopistsev, V.P. and Pavlov P.T. (1989), “Method for the determination of osmium in oxidation-alkaline melting products”, *Industrial Laboratory*, vol. 55, no. 10, pp. 15–16.
 5. Vorobyeva, N.E., Pavlov, P.T. and Zhivopistsev, V.P. (1991), “Investigation of the complexation of osmium (VI) with N'-benzoyl-N-phenylsulfonylhydrazine”, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya “Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya”*, vol. 34, no. 3, pp. 17–20.
 6. Pavlov, P.T., Vorobyeva, N.E., Posyagin, G.S. and Zhivopistsev, V.P. (1991), “Physicochemical properties and analytical application of N'-benzoyl-N-aryl (alkyl) sulfonylhydrazines”, *Journal of General Chemistry*, vol. 61, no. 4, pp. 992–996.
 7. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Pavlov, P.T., Alekhina, Yu.V. and Baigacheva, E.V. (2011), “Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions by acylsulfonylhydrazines”, *Khimicheskaya Tekhnologiya*, no. 12, pp. 754–759.
 8. 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.
 9. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Chernova, G.V. and Alekhina, Yu.V. (2010), *II Mezhdunarodnaya konferentsiya «Tekhnicheskaya khimiya. Ot teorii k praktike»* [II International Conference “Technical Chemistry. From theory to practice], Perm, 2010, pp. 271–275.
 10. Voronkova, O.A., Chekanova, L.G., Shcherban, 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”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 85, no. 12, pp. 2005–2010.
 11. Kirievskaya, V.O., Elchishcheva, Yu.B., Pavlov, P.T., Chekanova, L.G. and Maksimov, A.S. (2017), “N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazines – reagents for the concentration of non-ferrous metal ions”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 1, pp. 58–71.
 12. Schwarzenbach, G. and Flaschka, H. (1970), *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration], Khimiya, Moscow, Russia.
 13. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [A practical guide to photometric analysis methods], 5th ed., Khimiya, Leningrad, Russia.
 14. Peshkova, V.M., and Gromova, M.I. (1976), *Metody absorbtionnoy spektroskopii v analiticheskoy khimii* [Methods of absorption spectroscopy in analytical chemistry], Vysshaya shkola, Moscow, Russia.

15. Order of the Ministry of Agriculture of Russia.
Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh obyektov rybokhozyaystvennogo znacheniya [On

approval of water quality standards for water bodies of fishery importance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water bodies of fishery value], dated December 13, 2016, no. 552.

Об авторах

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

About the authors

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

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

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

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

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

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

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

Информация для цитирования:

Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Чеканова Л.Г. Комплексообразование N (2,2 диметилпропаноил) N' П толуолсульфонилгидразина с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II) И Zn (II) в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 351–358. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-351-358.

Vasilev V.S., Elchishcheva Iu.B., Pavlov P.T., Chekanova L.G. *Kompleksoobrazovanie N (2,2 dimetilpropanoil) N' P toluolsulfonilgidrazina s ionami Cu (II), Co (II), Ni (II) I Zn (II) v ammiachnykh sredakh* [The complex formation of N (2,2 dimethylpropanoyl) N' P toluenesulfonylhydrazine with Cu(II), Co(II), Ni(II) AND Zn(II) ions in ammonia solutions] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 351–358 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-351-358.

УДК 542.61

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-359-370

Л.Г. Чеканова¹, С.А. Заболотных¹, А.В. Харитоновна¹, Ю.Б. Ельчищева², Е.С. Юровских²

¹Институт технической химии, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ГИДРАЗИДЫ РАЗВЕТВЛЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ –
РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
МИНЕРАЛОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Представлены результаты лабораторных исследований гидразидов 2-этилгексановой и н-пентановой кислот в качестве самостоятельных собирателей и в составе различных композиций при флотационном обогащении сульфидных медно-никелевых руд. Установлено, что реагенты обладают выраженными собирательными свойствами и селективностью по отношению к сульфидным минералам цветных металлов. Лучшие результаты по извлечению меди и никеля получены при использовании сочетаний исследуемых гидразидов с бутиловым ксантогенатом калия.

Ключевые слова: флотация; собиратели; гидразиды разветвленных алифатических кислот; сульфидные медно-никелевые руды

L.G. Chekanova¹, S.A. Zabolotnykh¹, A.V. Kharitonova¹, Y.B. Elchishcheva², E.S. Yurovskikh²

¹Institute of Technical Chemistry, Perm, Russia

²Perm State University, Perm, Russia

**BRANCHED CARBOXYLIC ACIDS HYDRAZIDES – REAGENTS FOR FLOTATION
RECOVERY OF NON-FERROUS MINERALS**

The results of laboratory studies of 2-ethylhexanoic and neopentanoic acids hydrazides as independent collectors and a part of various compositions during flotation of sulfide copper-nickel ores are presented. It was found that the reagents have properties of collectors in flotation and selectivity to sulfide minerals of non-ferrous metals. The best results on the recovery of copper and nickel were obtained using combinations of the studied hydrazides with potassium butyl xanthate.

Keywords: flotation; collectors; branched aliphatic acid hydrazides; sulfide copper-nickel ores

© Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Харитоновна А.В., Ельчищева Ю.Б., Юровских Е.С., 2019

Флотацией в настоящее время перерабатывают более 90 % руд цветных металлов [1]. Результаты флотационного обогащения в значительной степени определяются реагентным режимом – ассортиментом и способом применения реагентов. Оптимизированный реагентный режим позволяет регулировать поверхностные свойства разделяемых минералов и достигать селективности при флотации. Наиболее важным типом флотореагентов являются собиратели (коллекторы). Роль их может сводиться как к гидрофобизации поверхности отдельных минералов (что делает возможным прилипание их к пузырькам газов), так и к влиянию на ряд других факторов, касающихся образования устойчивого флотационного комплекса [2, 3].

Известно, что при флотации сульфидных руд цветных металлов эффективны сульфгидрильные собиратели: ксантогенаты, дитиофосфаты, меркаптаны, диалкилтионокарбаматы, а также сочетания этих реагентов [2, 4]. На практике на зарубежных обогатительных фабриках применяют четыре вида ксантогенатов щелочных металлов, начиная с этилового и заканчивая амиловым [5], обширный спектр дитиофосфатов (аэрофлотов) и их смесей с тионокарбаматами (аэропромоуторы); производные фосфониевой кислоты (аэрофины) [6–8].

На отечественных фабриках главным образом используется бутиловый ксантогенат калия (БКК) и несколько типов диалкилдитиофосфатов [9]. БКК имеет ряд недостатков: низкая селективность, что приводит к усложнению технологических схем и потерям металлов в многочисленных

операциях перечистки коллективных концентратов; он требует применения ряда вспомогательных реагентов, неустойчив при длительном хранении: разлагается с выделением токсичного сероуглерода.

В связи с необходимостью вовлечения в переработку бедных и труднообогатимых руд, техногенных отходов, которые с одной стороны стали источником расширения минерально-сырьевой базы страны, с другой – источником повышенной экологической опасности, встает вопрос поиска новых, более эффективных реагентов. Как российские, так и зарубежные исследователи при создании новых селективных собирателей работают в двух основных направлениях: синтез реагентов с заданными свойствами и сочетание собирателей [10]. Для современной практики наиболее характерно применение сочетания собирателей, которое включает несколько вариантов соединений с разной флотационной активностью и окисляемостью компонентов, обладающих разной флотационной силой к определенным минералам [11].

В Институте технической химии УрО РАН (г. Пермь) на основе гидразидов алифатических карбоновых кислот линейного строения предложены новые собиратели для флотации минералов цветных металлов. Исследования, проведенные на различных рудах (сульфидной медно-молибденовой (Эрдэнэт, Монголия), уральских труднообогатимых Cu–Zn (Красноуральск, Свердловской обл.), сульфидных медно-никелевых (Заполярный, Мурманской обл.), вкрапленных медно-никелевых норильских месторождений), показали, что реагенты

обладают выраженными собирательными свойствами и селективностью по отношению к сульфидным минералам цветных металлов, обеспечивают более высокий выход целевых металлов в сравнении с БКК, менее токсичны и устойчивы при длительном хранении. Показана также перспективность применения новых реагентов в сочетании с бутилксантогенатом калия [12–14].

Целью данной работы является исследование закономерностей флотационного извлечения минералов цветных металлов с гидразидами разветвленных карбоновых кислот: 2-этилгексановой (Г-18i) и н-пентановой (ГнПК) и синергетическими композициями на их основе.

Известно, что на поверхности флотируемого минерала должно быть определенное соотношение химически закрепившегося и физически сорбированного собирателя [15]. Хемосорбция определяется наличием в составе реагента функционально-активных групп (ФАГ); физическая сорбция – наличием полярных групп, обеспечивающих диполь-дипольное взаимодействие с поверхностью минерала, условия формирования адсорбционного слоя – характером углеводородного радикала. Предполагается, что наличие в молекуле гидразидов разветвленных алкильных радикалов приведет к усилению гидрофобизации поверхности минералов за счет стерических эффектов (большей предельной площади, занимаемой молекулой на границе раздела фаз). Можно также предположить, что использование гидразидов в сочетаниях с ксантогенатами позволит повысить извлечение минералов в результате увеличения их суммарной

адсорбции и образования на минерале более плотного адсорбционного слоя.

Экспериментальная часть

Исследуемые гидразиды синтезировали согласно методике [16] через метиловые и этиловые эфиры 2-этилгексановой и неопентановой кислот соответственно с последующей реакцией гидразинолиза. После перекристаллизации из гексана содержание основного вещества в образцах составляло 98 %. Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ИК-спектроскопии и элементным анализом. Инфракрасные спектры поглощения в диапазоне 400–4000 см⁻¹ регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker, Германия). Элементный анализ проводили на анализаторе VARIO EL cube CHNS (Elementar, Германия).

Флотоактивность реагентов изучали на сульфидной медно-никелевой руде Печенгского промышленного района (содержание металлов в руде для каждой серии опытов указано в таблицах). Флотационные опыты выполняли в соответствии с Методикой «Проведения лабораторных исследований технологических свойств медно-никелевых руд Печенгского промышленного района (М 2-48200234-45-03-2011)», принятой на Обоганительной фабрике АО «Кольская ГМК».

Пробу руды крупностью 3 мм, массой 240 г смешивали с содой (взятой из расчета 3 кг/т) и измельчали в шаровой мельнице 45 мин. до заданной крупности: 0,063 мм не менее 80 %. Флотацию проводили в лабораторной флотомашине 237ФЛ (объем камеры 0,5 л, скорость вращения импеллера – 2760 об/мин) («Механобр-Техника», Санкт-Петербург) по

коллективной схеме, включающей основную (10 мин) и контрольную (15 мин) флотации. В качестве пенообразователя использовали бутиловый аэрофлот натрия (Af), в качестве собирателей – исследуемые гидразиды или их смеси с бутилксантогенатом калия; медный купорос – как активатор флотации сульфидов цветных металлов и пирротина. Собиратели вводили в пульпу в виде 1 %-ных водных растворов. Расходы реагентов в стандартных условиях (базовый опыт): основная флотация – БКК – 100 г/т; Af – 60 г/т, CuSO_4 – 15 г/т; контрольная флотация – БКК – 35 г/т; Af – 35 г/т, CuSO_4 – 15 г/т. Количественные данные по расходам реагентов, отличающиеся от базового опыта, приведены в таблицах. Полученные после проведения опытов продукты сушили, взвешивали и истирали. После этого отбирались пробы для проведения анализа. Разложение проб проводили их растворением в смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) в микроволновой печи MARS 6 (CEM Corporation, США). Определение содержания цветных металлов выполняли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Scientific, США). Результаты сравнивали с показателями обогащения, полученными при использовании в качестве собирателя БКК (базовый опыт), применяемого в настоящее время на Обоганительной фабрике АО «Кольская ГМК».

В работе использовали реактивы: 2-этилгексановая кислота (95 %), метанол «ч», гидразин-гидрат «ч», неопентановая кислота (99%), этанол (96 %), бензол «чда», концентрированные хлороводородная ($\rho=1,179$

г/мл), азотная ($\rho=1,510$ г/мл) кислоты «чда», вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72; ацетилен по ГОСТ 5457; государственные стандартные образцы (ГСО) никеля, меди, кобальта (интервал массовой концентрации ионов металлов 0,95...1,05 мг/см³; фон – 1 моль/дм³ азотная кислота), бутиловый ксантогенат калия, (96 %) (АО «Волжский Оргсинтез»), образцы бутилксантогенатов калия (72,7 и 58,5 %) (ООО «НАКС Технолоджи-Ск», Инновационный центр Сколково), дибутилдитиофосфат натрия (бутиловый аэрофлот) по ТУ 2452-001-51848149-003 (АО «Квадрат Плюс»), сода кальцинированная по ГОСТ 5100, медный купорос по ТУ 9-199-48200234.

Результаты и обсуждение

Основными полезными компонентами руды месторождений Печенгского рудного поля являются никель, медь, кобальт и сера. Главный никельсодержащий минерал – пентландит ((Ni, Fe)S), на долю которого приходится 91,6 % никеля в руде. Часть никеля находится в пирротине ($\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$) в виде структур твердого распада в так называемых пламенивидных сростках. Медь связана в основном с халькопиритом (CuFeS_2), а кобальт – с пентландитом. Пустая порода или шлакообразующие компоненты представлены оксидами: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , K_2O , Na_2O . Из-за сложного минералогического состава, широкого диапазона вкрапленности сульфидов на обоганительной фабрике АО «Кольская ГМК» используется технология флотации, представленная сложной схемой, включающей стадию коллективной флотации. При коллективной флотации ставится задача

отделить пустую породу и получить обогащенный продукт – медно-никелевый концентрат [17]. Применение гидразидов, образующих комплексные соединения с ионами меди и никеля, дает возможность совместного извлечения их в коллективный концентрат.

В табл. 1 приведены результаты исследования собирательной способности Г-18i. При равных расходах в условиях базового опыта извлечение меди, никеля и кобальта в коллективный концентрат выше с Г-18i (Е, %: Ni – 86,3; Cu – 88,9; Co – 78,4) (№ 2), чем при использовании БКК (Е, %: Ni – 83,6; Cu – 87,8; Co – 78,12) (№ 1). При этом незначительно снижается качество концентратов в связи с увеличением выходов пенных продуктов, что объясняется наличием у Г-18i свойств ПАВ (введение Г-18i в концентрации 10^{-2} моль/л понижает поверхностное натяжение водного раствора на 9 мН/м по сравнению с чистым растворителем). Поэтому было исследовано применение Г-18i с разными расходами пенообразователя (№ 3, 4). Лучшие результаты флотации (Е, %: Ni – 86,3; Cu – 89,6; Co – 79,09) были получены при использовании меньшего, чем в базовом опыте, расхода Af (30 г/т) (№ 4). Повысить эффективность извлечения металлов в условиях опыта № 4

можно увеличением концентрации соды до 4 кг/т (№ 5).

При исследовании зависимости показателей флотации от времени установлено, что в основной флотации существенное извлечение минералов металлов с Г-18i происходит за первые 3 мин (рис. 1а), в то время как с БКК – равномерно в течение 10 мин (рис. 2а). Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае контрольной флотации: для Г-18i достаточно 10 мин (рис. 1б). Поэтому можно рекомендовать сокращение времени основной флотации с Г-18i до 8, контрольной – до 10 мин.

При использовании смеси собирателей Г-18i и БКК в условиях базового опыта (№ 6) суммарная степень извлечения составила – Е, %: Ni – 83,6; Cu – 86,8; Co – 78,0. Извлечение Ni и Cu с данной композицией в стандартных условиях такое же, как и качество концентратов ниже соответствующих показателей флотации как с одним БКК, так и с Г-18i. Лучшие результаты флотации достигнуты для смеси собирателей Г-18i : БКК=1:1 без применения аэрофлота (№ 7). Данный реагентный режим позволяет увеличить степень извлечения по сравнению с БКК в черновой концентрат, %: Ni на 6,6; Cu – 1,3; Co – 1,7 при лучшем для всех металлов качестве концентрата.

Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат с собирателями Г-18i и БКК

№	Условия флотации	Продукт флотации	Выход, %	Ni		Cu		Co	
				М, %	Е, %	М, %	Е, %	М, %	Е, %
1	БКК Базовый опыт	Основная	20,0	2,34	68,13	0,953	78,19	0,075	61,95
		Контрольная	14,0	0,76	15,48	0,167	9,58	0,028	16,17
		Σ(осн.+конт.)	34,0	1,69	83,61	0,630	87,77	0,056	78,12
		Хвосты	66,0	0,17	16,39	0,045	12,23	0,008	21,88
		ИТОГО	100	0,68	100	0,24	100	0,024	100
2	Г-18i Все условия базового опыта	Основная	22,1	2,27	78,84	0,784	80,78	0,071	67,13
		Контрольная	14,2	0,33	7,48	0,122	8,10	0,018	11,22
		Σ(осн.+конт.)	36,3	1,51	86,32	0,53	88,88	0,050	78,35
		Хвосты	63,7	0,14	13,68	0,038	11,12	0,008	21,65
		ИТОГО	100	0,64	100	0,21	100	0,023	100
3	Г-18i Условия базового опыта без применения Af	Основная	19,8	2,56	74,01	0,912	77,76	0,081	63,90
		Контрольная	10,4	0,62	9,38	0,183	8,20	0,027	10,99
		Σ(осн.+конт.)	30,2	1,89	83,39	0,66	85,96	0,062	74,89
		Хвосты	69,8	0,16	16,61	0,047	14,05	0,009	25,11
		ИТОГО	100	0,68	100	0,23	100	0,025	100
4	Г-18i Условия базового опыта Af – 30 г/т	Основная	18,4	2,68	72,63	0,956	79,03	0,085	65,83
		Контрольная	13,0	0,54	10,41	0,142	8,28	0,021	11,65
		Σ(осн.+конт.)	31,4	1,80	83,04	0,62	87,31	0,058	77,48
		Хвосты	68,6	0,17	16,95	0,041	12,69	0,008	22,52
		ИТОГО	100	0,68	100	0,22	100	0,024	100
5	Г-18i Условия базового опыта Af – 30 г/т; Na ₂ CO ₃ – 4 кг/т;	Основная	20,6	2,53	77,20	0,985	82,56	0,083	68,56
		Контрольная	13,9	0,44	9,06	0,124	7,03	0,019	10,52
		Σ(осн.+конт.)	34,5	1,69	86,26	0,64	89,59	0,057	79,08
		Хвосты	65,5	0,14	13,74	0,039	10,41	0,008	20,92
		ИТОГО	100	0,67	100	0,25	100	0,025	100
6	Г-18i : БКК=1:1 Все условия базового опыта	Основная	22,0	1,87	73,97	0,652	78,39	0,070	67,86
		Контрольная	11,6	0,46	9,63	0,133	8,42	0,020	10,15
		Σ(осн.+конт.)	33,6	1,39	83,60	0,474	86,81	0,053	78,01
		Хвосты	66,4	0,14	16,40	0,036	13,19	0,008	21,99
		ИТОГО	100	0,56	100	0,18	100	0,023	100
7	Г-18i : БКК=1:1 Условия базового опыта без применения Af	Основная	19,8	2,67	76,29	0,99	79,73	0,077	64,11
		Контрольная	13,3	0,72	13,89	0,173	9,34	0,028	15,67
		Σ(осн.+конт.)	33,1	2,18	90,18	0,662	89,07	0,057	79,78
		Хвосты	66,9	0,10	9,82	0,040	10,93	0,002	20,21
		ИТОГО	100	0,69	100	0,25	100	0,024	100

Руда текущей переработки, %: Ni – 0,665; Cu – 0,231; Co – 0,024; Fe – 10,11;

М, % - среднее содержание металла из 3 параллельных опытов;

Е, % - степень извлечения металла

В табл. 2 представлены результаты флотационных опытов с гидразидом неопентановой кислоты. В условиях стандартного режима применение ГнПК (№ 9) в качестве собирателя приводит к снижению степени извлечения Ni и Cu и ухудшению качества коллективного концентрата по сравнению с флотацией с БКК (№ 8). Введение смеси ГнПК:БКК (№ 10) повышает извлечение всех целевых металлов за счет увеличения выхода пенного продукта, но вследствие этого снижается качество концентрата. Следует отметить, что во всех опытах с ГнПК степень извлечения Co на 2–4 % выше, чем с БКК.

Гидразид неопентановой кислоты в условиях базового опыта проявляет себя как менее сильный собиратель по сравнению как с БКК, так и Г-18i. Мы предполагаем, что это связано с отсутствием поверхностно-активных свойств ГнПК из-за наличия короткого разветвленного радикала (введение ГнПК не изменяет поверхностное натяжение растворов до концентрации его 10^{-2} моль/л). Использование реагента в качестве собирателя требует доработки условий режима флотации.

Было проведено исследование собирательной способности ГнПК в сочетании

с бутилксантогенатом калия (БКК^{NT}), синтезированным по инновационной технологии NAX TECHNOLOGY. Например в технологии ведущего производителя ксантогенатов в России ОАО «Волжский оргсинтез» применяется общепринятый многостадийный подход, в результате которого ксантогенаты выпускаются в виде сухих мелких кристаллов, или при необходимости, в гранулированном виде. Технология NAX TECHNOLOGY – одностадийный процесс, в котором отсутствуют: стадия получения алкоголята в том виде, при котором происходит образование побочных продуктов, входящих в состав реакционной массы (тиокарбонатов, сульфидов, карбонатов, ангидрида ксантогеновой кислоты и сульфита калия); стадия центрифугирования – отгонки маточного раствора; стадия сушки, при которой возникают процессы окисления ксантогената. В результате получают алкилксантогенаты щелочных металлов в жидком состоянии в виде водно-спиртового раствора, который по существу является дополнительным пенообразователем в процессе флотации.

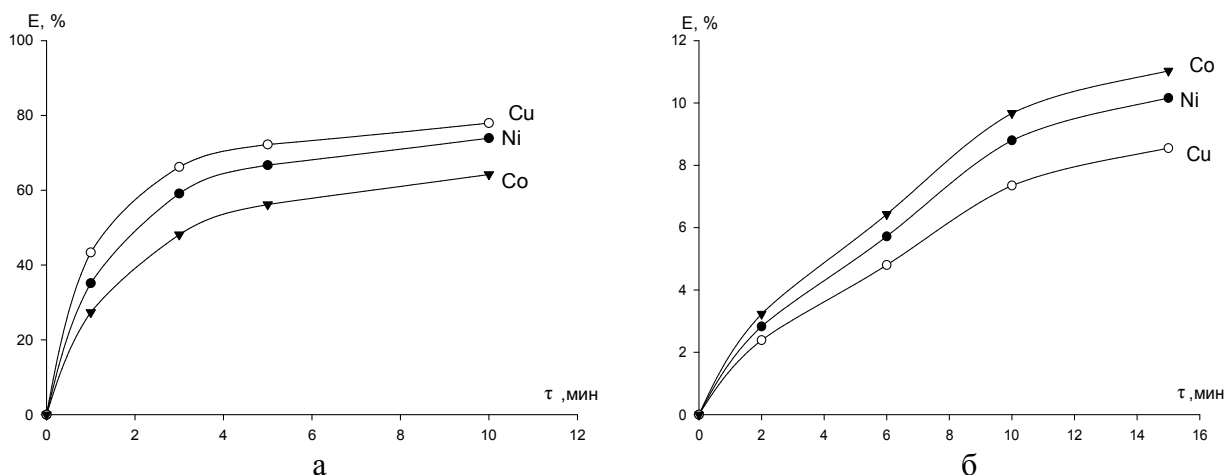


Рис. 1. Кинетика основной (а) и контрольной (б) флотации с собирателем Г-18i

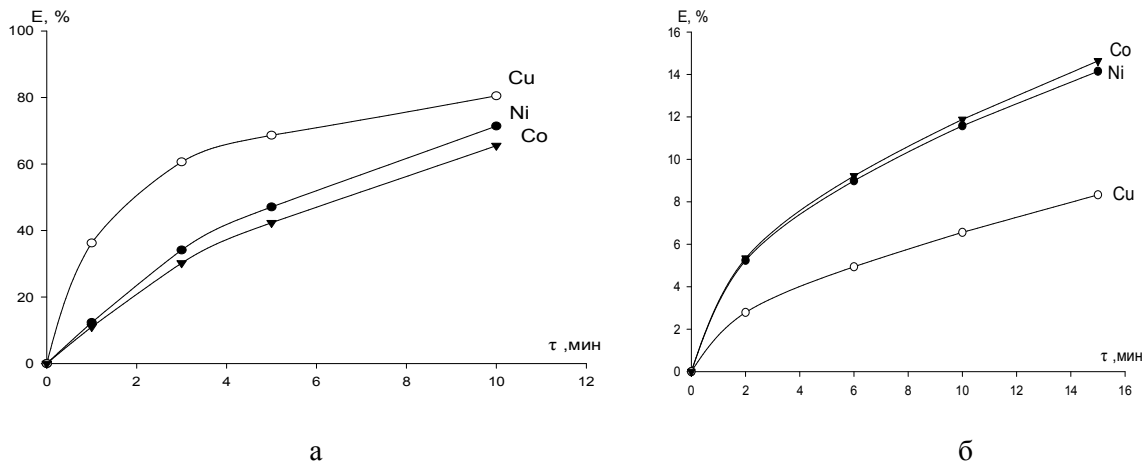


Рис. 2. Кинетика основной (а) и контрольной (б) флотации с собирателем БКК

Для исследования композиций собирателей (табл. 2, № 11–15) были выбраны два образца БКК^{NT} с содержанием основного вещества 72,7 и 58,5 %. Анализ данных табл. 2 показал, что наиболее перспективной является композиция БКК^{NT} (58,5 %) и ГнПК (№ 15) с расходом Af вдвое меньшем, чем в базовом опыте (№ 8). Извлечение никеля в коллективный

концентрат повышается на 2,48 %, кобальта – на 3,43 %. При этом потери с хвостами меди и находятся на уровне стандартного опыта, а потери никеля и кобальта понижаются. Качество концентрата здесь сопоставимо (Cu, Co) или несколько выше (Ni), чем в базовом опыте.

Таблица 2

Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат с собирателями ГнПК и БКК

№	Условия флотации	Продукт флотации	Выход, %	Ni		Cu		Co	
				М, %	Е, %	М, %	Е, %	М, %	Е, %
8	БКК Условия базового опыта	Основная	31,4	1,23	72,46	0,499	84,18	0,055	66,61
		Контрольная	22,5	0,36	14,98	0,072	8,75	0,019	16,27
		Σ(осн.+контр.)	53,9	0,87	87,44	0,321	92,93	0,040	82,88
		Хвосты	46,0	0,15	12,56	0,029	7,07	0,010	17,12
		ИТОГО	100	0,53	100	0,19	100	0,026	100
9	ГнПК Условия базового опыта	Основная	27,3	1,35	74,56	0,492	83,97	0,053	73,76
		Контрольная	23,5	0,25	11,72	0,052	7,60	0,009	10,71
		Σ(осн.+контр.)	50,8	0,84	86,28	0,288	91,58	0,032	84,47
		Хвосты	49,2	0,14	13,72	0,027	8,42	0,006	15,53
		ИТОГО	100	0,49	100	0,16	100	0,019	100

Окончание табл. 2

№	Условия флотации	Продукт флотации	Выход, %	Ni		Cu		Co	
				М, %	Е, %	М, %	Е, %	М, %	Е, %
10	ГнПК:БКК 1:1 Условия базового опыта	Основная	33,2	1,12	77,99	0,412	87,95	0,045	78,46
		Контрольная	21,3	0,22	9,82	0,044	5,98	0,008	9,03
		Σ(осн.+контр.)	54,5	0,77	87,81	0,268	93,92	0,031	87,49
		Хвосты	45,5	0,13	12,19	0,021	6,08	0,05	12,51
		ИТОГО	100	0,49	100	0,16	100	0,19	100
11	БКК ^{NT} (72,7 %): ГнПК = 1:1 Условия базового опыта без применения Af	Основная	24,3	1,40	64,51	0,625	77,33	0,060	59,03
		Контрольная	26,3	0,38	18,83	0,088	11,84	0,019	20,27
		Σ(осн.+контр.)	50,6	0,87	83,34	0,346	89,17	0,038	79,30
		Хвосты	49,4	0,18	16,66	0,043	10,83	0,010	20,70
		ИТОГО	100	0,53	100	0,20	100	0,025	100
12	БКК ^{NT} (72,7 %): ГнПК = 1:1 Условия базового опыта ½ Af	Основная	32,8	1,23	72,37	0,448	83,84	0,054	70,01
		Контрольная	19,4	0,29	10,09	0,069	7,58	0,016	11,90
		Σ(осн.+контр.)	52,2	0,88	82,46	0,307	91,42	0,040	81,91
		Хвосты	47,8	0,21	17,54	0,031	8,58	0,010	18,09
		ИТОГО	100	0,56	100	0,18	100	0,025	100
13	БКК ^{NT} (72,7 %): ГнПК = 1:1 Условия базового опыта ¼ Af	Основная	30,2	1,40	72,70	0,500	82,25	0,057	66,43
		Контрольная	25,3	0,33	14,49	0,067	9,27	0,017	16,20
		Σ(осн.+контр.)	55,5	0,91	87,19	0,303	91,53	0,039	82,62
		Хвосты	44,5	0,17	12,81	0,035	8,47	0,010	17,38
		ИТОГО	100	0,58	100	0,18	100	0,026	100
14	БКК ^{NT} (58,5 %): ГнПК = 1:1 Условия базового опыта без применения Af	Основная	30,0	1,22	69,18	0,502	81,67	0,053	65,69
		Контрольная	32,4	0,32	19,34	0,063	11,08	0,015	19,95
		Σ(осн.+контр.)	62,4	0,75	88,52	0,274	92,75	0,033	85,64
		Хвосты	37,6	0,16	11,48	0,036	7,25	0,009	14,36
		ИТОГО	100	0,53	100	0,18	100	0,024	100
15	БКК ^{NT} (58,5 %): ГнПК = 1:1 Условия базового опыта ½ Af	Основная	32,2	1,38	80,20	0,487	86,49	0,060	74,57
		Контрольная	22,8	0,24	9,71	0,052	6,51	0,013	11,75
		Σ(осн.+контр.)	55,0	0,90	89,92	0,306	93,00	0,041	86,31
		Хвосты	45,0	0,12	10,08	0,028	7,00	0,008	13,69
		ИТОГО	100	0,55	100	0,18	100	0,026	100

Руда текущей переработки, Ni – 0,548; Cu – 0,184; Co – 0,025;

Измененные условия: ½ Af – 30 г/т (о.ф.), 18 г/т (к.ф.); ¼ Af – 15 г/т (о.ф.), 9 г/т (к.ф.).

Таким образом, исследуемые реагенты могут быть рекомендованы для коллективной флотации медно-никелевых руд с невысоким содержанием металлов с дальнейшей перечисткой и селекцией.

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

Библиографический список

1. *Материалы* II Международной конференции «Флотационные реагенты». М., 2017 // URL: <http://rcc.ru/article/spros-na-flotacionnyye-reagenty-v-rossii-budet-rasti-58549>.
2. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. М.: Недра, 1990. Кн. 1. С. 79–90.
3. Кондратьев С.А. Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации. Новосибирск: СО РАН, 2012. 241 с.
4. Комогорцев Б.В., Вареничев А.А. Применение селективных реагентов-собирателей в технологиях флотационного обогащения золотосодержащих сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 12. С. 231–242.
5. Алгебраистова Н.К., Кондратьева А.А. Технология обогащения руд цветных металлов. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. 283 с.
6. Chandra A.P., Gerson A.R. A Review of the Fundamental Studies of the Copper Activation Mechanisms for Selective Flotation of the Sulfide minerals, Sphalerite, Pyrite // Advances in colloid and interface science. 2009. Vol. 145, № 1–2. P. 97–110.
7. Quintanar C., Palominos M. Rejection of Pyrite: Challenges and Sustainable Chemical Solutions. In Proceedings of the 27th International Mineral Processing Congress. Santiago; Chile. 20–24 October 2014. P. 32–39.
8. Абрамов А.А. Собрание сочинений. Т. 8. Флотация. Сульфидные минералы: учеб. пособие. М.: Горная книга, 2013. 704 с.
9. Рябой В.И. Производство и применение флотационных реагентов в России // Горный журнал. 2011. № 2. С. 49–53.
10. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Милович Ф.О., и др. Селективное повышение флотоактивности сульфидов цветных металлов с использованием сочетаний сульфгидрильных собирателей // Обогащение руд. 2015. № 3. С. 18–24.
11. Технология обогащения медных и медно-цинковых руд Урала / под общ. ред. акад. В.А. Чантурия и д.х.н. И.В. Шадруновой. М.: Наука, 2016. С. 212–213.
12. Чеканова Л.Г., Байгачева Е.В., Радушев А.В., Чернова Г.В. Некоторые гидразиды как потенциальные собиратели при флотации сульфидных медно-молибденовых руд // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 1. С. 53–57.
13. Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Байгачева Е.В., и др. Поиск потенциальных собирателей среди гидразидов для флотации уральских медно-цинковых руд // Обогащение руд. 2010. № 2. С. 25–27.
14. Тимошенко Л.И., Чеканова Л.Г., Маркосян С.М., Байгачева Е.В. Реагенты класса гидразидов для флотационного обогащения вкрапленных медно-никелевых руд // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 8. С. 488–492.
15. Абрамов А.А. Собрание сочинений: Т. 7: Флотация. Реагенты-собиратели: учеб. пособие. М.: Горная книга, 2012. 656 с.
16. Харитоновна А.В., Радушев А.В., Батуева Т.Д., Горбунов А.А., Чеканова Л.Г. Оптимизация условий синтеза сложных эфиров гидразида 2-этилгексановой кислоты // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 2. С. 91–94.
17. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. кн. 2. М.: МГГУ, 2005. Т. III. 468 с.

References

1. *Proceedings of the II International Conference "Flotation reagents"* Moscow, Russia, 2017. URL: <http://rcc.ru/article/spros-na-flotacionnyye-reagenty-v-rossii-budet-rasti-58549>.
2. Shubov, L.Ya., Ivankov, S.I. and Scheglova, N.K. (1990), *Flotatsionnyye reagenty v protsessakh obogashcheniya mineralnogo syrya. Kn. 1.* [Flotation reagents in the processes of mineral enrichment. Book 1]. Nedra, Moscow, Russia.
3. Kondratiev, S.A. (2012), *Reagenty-sobirатели v elementarnom akte flotatsii* [Collector reagents in the elementary act of flotation], SB RAS, Novosibirsk, Russia.
4. Komogortsev, B.V. and Varenichev, A.A. (2016), "The use of selective collecting agents in technology flotation gold-sulfide ores", *Mining Informational and Analytical Bulletin*, no. 12, pp. 231–242. (In Russ.).
5. Algebraistova, N.K. and Kondratieva, A.A. (2009), *Tekhnologiya obogashcheniya rud tsvetnykh metallov* [The technology of enrichment of non-ferrous metal ores], IPK SFU, Krasnoyarsk, Russia.
6. Chandra, A.P. and Gerson, A.R. (2009), "A Review of the Fundamental Studies of the Copper Activation Mechanisms for Selective Flotation of the Sulfide minerals, Sphalerite,

- Pyrite”, *Advances in colloid and interface science*, vol. 145, no. 1–2, pp. 97–110.
7. Quintanar, C. and Palominos, M. (2014), “Rejection of Pyrite: Challenges and Sustainable Chemical Solutions”. *Proceedings of the 27th International Mineral Processing Congress*, Santiago, Chile, 20–24 October 2014, pp. 32–39.
 8. Abramov, A.A. (2013), *Sobraniye sochineniy. T. 8. Flotatsiya. Sul'fidnyye mineral: uchebnoye posobiye* [Collected works. T. 8. Flotation. Sulfide minerals: Study Guide], Gornaya kniga, Moscow, Russia.
 9. Ryaboy, V.I. (2011), “Production and usage of flotation reagents in Russia”, *Gornyi Zhurnal*, no 2, pp. 49–53. (In Russ.).
 10. Ignatkina, V.A., Bocharov, V.A., Milovich, F.O., Ivanova, P.I. and Khachtryan, L.S. (2015), “Base metals sulfides flotation response increase with application of sulfhydic collectors combinations”, *Obogashchenie Rud*, no. 3, pp. 18–24. (In Russ.).
 11. Chanturia, V.A. and Shadrinova, I.V. (ed.) (2016), *Enrichment technology for copper and copper-zinc ores of the Urals*, Nauka, Moscow, Russia.
 12. Chekanova, L.G., Baigacheva, Ye.V., Radushev, A.V. and Chernova, G.V. (2009), “Some hydrazides as potential collectors in the flotation of sulfide copper – molybdenum ores”, *Khimicheskaya Tekhnologiya*, vol. 10, no. 1, pp. 53–57. (In Russ.).
 13. Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Baigacheva, Ye.V., Topaev, G.D., Komarovskiy, V.L. and Cheremisin S.V. (2010), “Searching potential collectors among hydrazides with regard to flotation of Ural copper-zinc ores”, *Obogashchenie Rud*, no. 2, pp. 25–27. (In Russ.).
 14. Timoshenko, L.I., Chekanova, L.G., Markosyan, S.M. and Baigacheva, E.V. (2014), “Hydrazide class reagents for flotation concentration of disseminated copper-nickel ores”, *Khimicheskaya Tekhnologiya*, vol. 15, no. 8, pp. 488–492. (In Russ.).
 15. Abramov, A.A. (2012), *Sobraniye sochineniy. T. 7. Flotatsiya. Reagenty-sobirateli: uchebnoye posobiye* [Collected Works. Vol. 7. Flotation. Gatherer Reagents: Study Guide], Gornaya kniga, Moscow, Russia.
 16. Kharitonova, A.V., Radushev, A.V., Batuyeva, T.D., Gorbunov, A.A. and Chekanova, L.G. (2015), “Optimization of the conditions for the synthesis of esters of 2-ethylhexanoic acid hydrazide”, *Khimicheskaya Tekhnologiya*, vol. 16, no. 2, pp. 91–94. (In Russ.).
 17. Abramov, A.A. (2005), *Tekhnologiya pererabotki i obogashcheniya rud tsvetnykh metallov. T. III, kniga 2* [Technology for processing and enrichment of non-ferrous metal ores. V. III, book 2], MGGU, Moscow, Russia.

Об авторах

About the authors

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

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

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

Svetlana A. Zabolotnykh,
Junior research of the
Laboratory of Organic Complexing Reagent;
Institute of Technical Chemistry UB RAS
(branch of PFRC UB RAS)
614013, 3, Koroleva st., Perm, Russia.
zabolotsveta@mail.ru

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

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

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

Yulia B. Elchishcheva,
Ph.D. in Chemistry, Assistant Professor,
Department of Analytical Chemistry and Expertise
Perm State University
614990 Perm State University, 15, Bukirev st.,
Perm, Russia.
analitik1973@mail.ru.

Юровских Екатерина Сергеевна,
магистрант кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ekaterina_yurovskikh@mail.ru

Ekaterina S. Yurovskikh,
Undergraduate, Department of Analytical
Chemistry and Expertise
Perm State University
614990 Perm State University, 15, Bukirev st.,
Perm, Russia.
ekaterina_yurovskikh@mail.ru

Информация для цитирования

Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Харитоновна А.В., Ельчищева Ю.Б., Юровских Е.С.
Гидразиды разветвленных карбоновых кислот – реагенты для флотационного извлечения
минералов цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып.
4. С. 359–370. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-359-370.

Chekanova L.G., Zabolotnykh S.A., Kharitonova A.V., Elchishcheva Iu.B., Yurovskikh E.S.
*Gidrazidy razvetvlennykh karbonovykh kislot – reagenty dlia flotatsionnogo izvlecheniia mineralov
tsvetnykh metallov* [Branched carboxylic acids hydrazides – reagents for flotation recovery of non-ferrous
minerals] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry.
2019. Vol. 9. Issue 4. P. 359–370(in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-359-370.

УДК 544.22:621.372.8

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-371-379

И.В. Петухов¹, В.И. Кичигин¹, С.С. Мушинский², Д.И. Сидоров², О.Р. Семенова¹¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия**ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА
ЛИТИЯ НА ПРОЦЕСС ПРОТОННОГО ОБМЕНА В РАСПЛАВАХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

Обработка поверхности ниобата лития Ar-плазмой приводит к повышению дефектности поверхностного слоя. Это, в свою очередь, влияет на процесс протонного обмена, вызывая образование обогащенных протонами фаз твердого раствора $Li_{1-x}H_xNbO_3$ (X-срез), увеличение внутренних напряжений в этих фазах и даже локальное растворение поверхности в тех местах, где концентрация протонов в поверхностных слоях максимальна. В то же время плазменная обработка поверхности Z-среза кристалла ниобата лития оказывает меньшее влияние на процесс протонного обмена, поскольку образующиеся протонообменные фазы характеризуются меньшими напряжениями.

Ключевые слова: ниобат лития; плазма; волновод; протонный обмен; структура**I.V. Petukhov¹, V.I. Kichigin¹, S.S. Mushinsky², D.I. Sidorov², O.R. Semenova¹**¹ Perm State University, Perm, Russia² Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company, Perm, Russia**THE INFLUENCE OF PLASMA TREATMENT OF LITHIUM NIOBATE CRYSTAL SURFACE
ON THE PROTON EXCHANGE PROCESS IN MOLTEN BENZOIC ACID**

The treatment of lithium niobate surface with Ar plasma results in an increase of structure imperfections in the surface layer. This, in turn, influences the proton exchange process causing the formation of proton-rich phases of the $Li_{1-x}H_xNbO_3$ solid solution (X cut), an internal stress increase in these phases and even local dissolution of the surface layer where the proton concentration is maximal. On the other hand, the plasma treatment of Z cut lithium niobate surface affects the proton exchange process in a lesser extent inasmuch as the formed proton-exchanged phases have lesser strains.

Keywords: lithium niobate; plasma; waveguide; proton exchange; structure

Введение

Для создания волноводов различных интегрально-оптических устройств на подложках из ниобата лития широко используется протонный обмен [1]. При этом в поверхностном слое ниобата лития часть ионов лития замещается ионами водорода:



В поверхностном слое, где произошла замена ионов лития на протоны, увеличивается показатель преломления необыкновенного луча (ниобат лития обладает свойством двулучепреломления), благодаря чему создается оптический волновод. Протонный обмен проводят при повышенной температуре (170–250⁰С). В качестве источника протонов обычно служат расплавы или растворы органических или неорганических кислот [1–3]. Для стабилизации оптических характеристик волноводов в дальнейшем проводится отжиг при температурах 330–370⁰С.

Следует учитывать, что поверхностный слой исходного ниобата лития содержит большое количество дефектов, образовавшихся при полировке поверхности кристалла. Эти дефекты, а также искаженная структура поверхностного слоя сказываются на свойствах ниобата лития и на последующем процессе протонного обмена [4].

Дефекты структуры, сформировавшиеся как при механической обработке ниобата лития, так и при протонном обмене, будут служить местами накопления свободных зарядов, возникающих при изменении температуры, а также будут вызывать дополнительное рассеяние света, увеличивая оптические потери. Это негативно сказывается на работе

интегрально-оптических устройств, в которых используются данные оптические волноводы [5].

При изготовлении протонообменных канальных волноводов часто используется обработка плазмой для очистки поверхности ниобата лития от загрязнений, для травления жертвенных масок. В результате плазменной обработки на поверхности кристалла могут возникать дополнительные дефекты структуры – точечные дефекты, дислокации. Следует отметить, что состояние поверхностного слоя может оказывать существенное влияние на процесс протонного обмена и оптические характеристики волноводов.

В работе было исследовано влияние предварительной обработки поверхности кристаллов ниобата лития Ag-плазмой на оптические характеристики волноводов и структуру протонообменных слоев.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовались кристаллы ниобата лития конгруэнтного состава, X-срез (CQT, КНР) и Z-срез (Sipat, КНР). Рабочими образцами служили пластины толщиной 1 мм размером 15x10 мм, вырезанные из вейфера диаметром 76 мм.

Плазменная обработка проводилась на установке плазмохимического травления ЭТНА-100ПТ. Использовалась Ag-плазма, мощность на индукторе составляла 50 Вт, мощность смещения на образец 70 Вт, напряжение смещения на образец 72-77 В, давление в камере 1 мбар, расход аргона 70 см³/мин, продолжительность обработки 5 мин. Плазменной обработке были подвергнуты

грани +Z и -Z кристаллов ниобата лития и X-срез кристалла.

Протонный обмен проводился в закрытом циркониевом реакторе в расплаве бензойной кислоты «чда» при температуре 200°C в течение 2 ч. Протонный обмен исследуемых образцов проводился в одном реакторе, при этом протонированию одновременно подвергались обработанные плазмой грани +Z и -Z кристаллов ниобата, обработанные плазмой кристаллы X-среза и аналогичные не обработанные плазмой образцы. Данные условия обеспечивали получение двухмодовых волноводов даже на Z-срезе.

Для исследуемых планарных волноводов определяли профили приращения показателя преломления необыкновенного луча $\Delta n_e(x)$ и значения $\Delta n_e(0)$ на поверхности волноводного слоя. Для определения $\Delta n_e(x)$ и $\Delta n_e(0)$ на планарных волноводах использовали метод модовой спектроскопии. С помощью призматического ввода измеряли эффективные показатели преломления волноводных мод на длине волны $\lambda = 0.633$ мкм. Профиль $\Delta n_e(x)$ по глубине волноводного слоя восстанавливался с помощью обратного метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна [6].

Для визуализации структуры ПО-слоев использовали метод оптической микроскопии (Olympus BX 61) с применением методики светлого и темного полей.

Топографию поверхности образцов после ПО исследовали методом интерференционной микроскопии и бесконтактной 3D профилометрии.

Рентгенографические исследования образцов ниобата лития проводились на

рентгеновском двухкристальном дифрактометре ДРОН-УМ1 в излучении кобальтового анода с использованием длины волны $\lambda_\beta = 1.62073$ Å. Регистрировали $\theta/2\theta$ кривые. Величина деформации ϵ_{33}'' определялась непосредственно из $\theta/2\theta$ кривых измерением углового расстояния $\Delta\theta$ между положением максимума дифракционного отражения от подложки ниобата лития и максимумом дифракционного отражения от соответствующей фазы $H_xLi_{1-x}NbO_3$ в соответствии с формулой Вульфа–Брэгга в дифференциальной форме:

$$\epsilon_{33}'' = -\Delta\theta \operatorname{ctg}\theta,$$

где θ – Брэгговский угол отражения, ассоциированный с рассматриваемым семейством кристаллических плоскостей.

Результаты и обсуждение

Характеристики планарных волноводов на необработанных и обработанных плазмой образцах представлены в табл. 1. Плазменная обработка X-среза ниобата лития ведет к незначительному увеличению приращения показателя преломления и уменьшению глубины волновода.

На Z-срезе кристалла для сравнения подвергались обработке две грани кристалла, это связано с тем, что грань -Z обладает меньшей химической стойкостью по сравнению с гранью +Z. Ранее было показано [7], что протонный обмен на гранях +Z и -Z идет с одинаковой скоростью, несмотря на то, что грань +Z заряжена положительно, а грань -Z – отрицательно.

Приращение показателя преломления $\Delta n_e(0)$ и глубина волновода δ обработанных и необработанных плазмой образцов

Образец	Обработка плазмой	$\Delta n_e(0)$	δ , мкм
X-срез	-	0,1166	2,08
X-срез	+	0,1173	2,04
+Z	-	0,1210	1,49
+Z	+	0,1209	1,50
-Z	-	0,1216	1,49
-Z	+	0,1200	1,48

Полученные результаты указывают на то, что плазменная обработка химически более стойкой грани +Z не влияет на приращение показателя преломления волновода и его глубину после протонного обмена, тогда как обработка грани -Z сопровождается некоторым снижением величины $\Delta n_e(0)$ и почти не влияет на глубину волновода (табл.1).

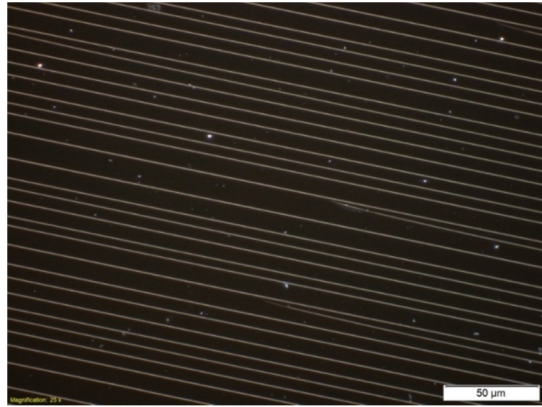
Влияние плазменной обработки после протонного обмена можно было наблюдать визуально на поверхности образцов X-среза ниобата лития в виде полос на протонированной стороне образца. Микроскопическое исследование показало, что на поверхности присутствуют многочисленные протяженные полосы на расстоянии от 10 и более микрометров (рис. 1 а). В некоторых случаях полоса уширяется (рис. 1 б). На необработанных плазмой образцах аналогичные непротяженные полосы наблюдались только в непосредственной близости от краев образца, где были сосредоточены наибольшие напряжения и деформации, образовавшиеся при алмазной

резке кристалла. На небольшом удалении от края образца таких дефектов на необработанной плазмой поверхности не наблюдалось.

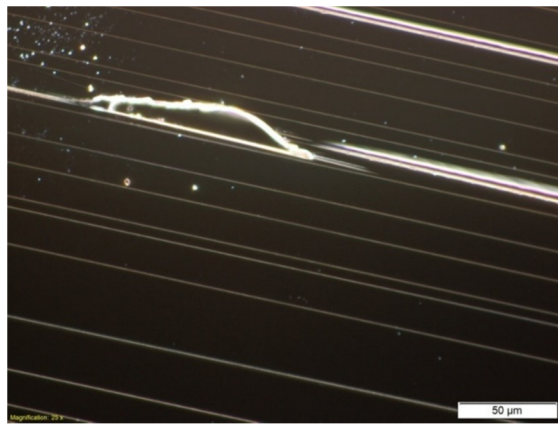
Исследование топографии поверхности обработанных плазмой образцов показало, что наблюдаемые полосы – это выступы на поверхности образца высотой ~ 15 нм (рис. 2), тогда как локальные уширения полос – это углубления (до 2 мкм), вероятно, вызванные растравом на данном участке протонированного слоя (рис. 3) в расплаве бензойной кислоты.

Аналогичные эффекты наблюдали при протонном обмене в бензойной кислоте, содержащей небольшое количество воды, которая способствовала диссоциации бензойной кислоты, что интенсифицировало процесс протонного обмена [8].

Исследование фазового состава протонообменных слоев также указывает на влияние предварительной плазменной обработки на структуру протонообменных слоев (рис. 4).



а



б

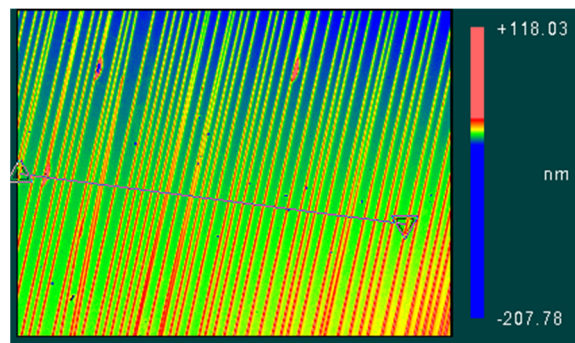
Рис.1. Микрофотографии поверхности ниобата лития (X-срез) после плазменной обработки и протонного обмена

На кривых качания можно выделить три протоннообменных фазы, как на образцах без плазменной обработки, так и после нее. В первом случае протоннообменные фазы характеризуются следующими значениями напряжений: $3,1 \cdot 10^{-3}$, $4,7 \cdot 10^{-3}$ и $10,0 \cdot 10^{-3}$. После плазменной обработки величины напряжений несколько увеличиваются: $3,5 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-3}$ и $11,0 \cdot 10^{-3}$. Сопоставление со структурно-фазовой диаграммой [9], а также интенсивность регистрируемых максимумов, позволяют предположить, что наиболее напряженной является β_1 -фаза твердого раствора $Li_{1-x}H_xNbO_3$, слабый максимум может соответствовать низкотемпературной κ_2 -фазе, более интенсивный максимум может

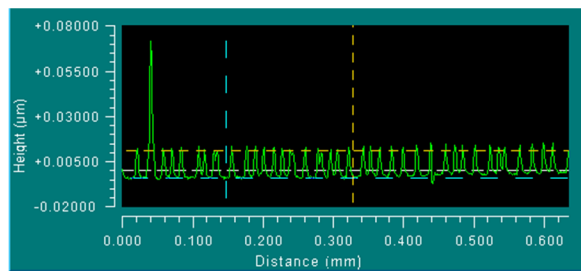
соответствовать наименее напряженной β_2 -фазе, слой этой фазы располагается наиболее близко в поверхности ниобата лития. Образование низкотемпературной κ_2 -фазы, которая обычно формируется в результате отжига при 3000°C , в данных условиях, вероятно, обусловлено процессами диффузии протонов вглубь кристалла. Этот слой, по всей видимости, формируется на границе с непротонированным ниобатом лития. Увеличение напряжений после плазменной обработки может указывать на более напряженное состояние поверхностных слоев, что может инициировать «вспучивания» поверхности в местах формирования, вероятно, более обогащенной протонами

протонообменной фазы вдоль образующихся полос на поверхности кристалла. Следует отметить, что окончательное установление

фазового состава протонированных слоев требует дополнительных исследований.

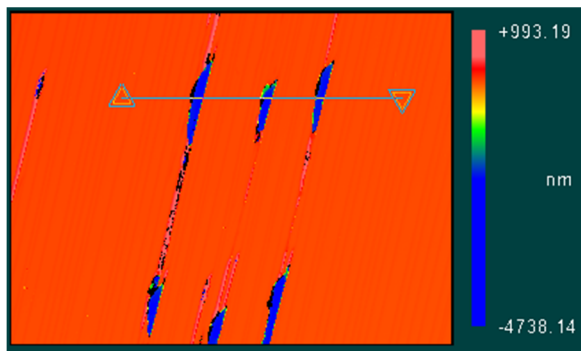


а

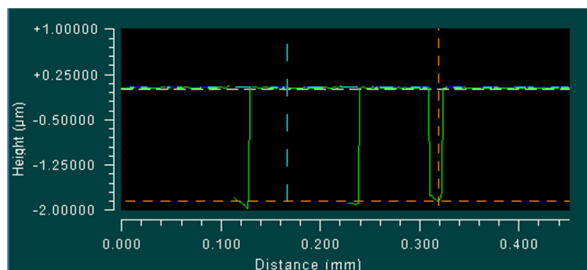


б

Рис. 2. Топография поверхности ниобата лития после протонного обмена (а) и профиль вдоль выделенного направления (б)

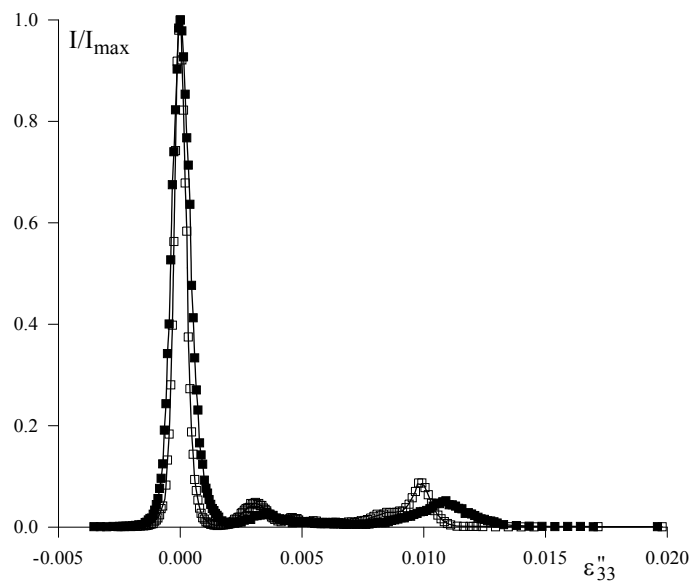


а

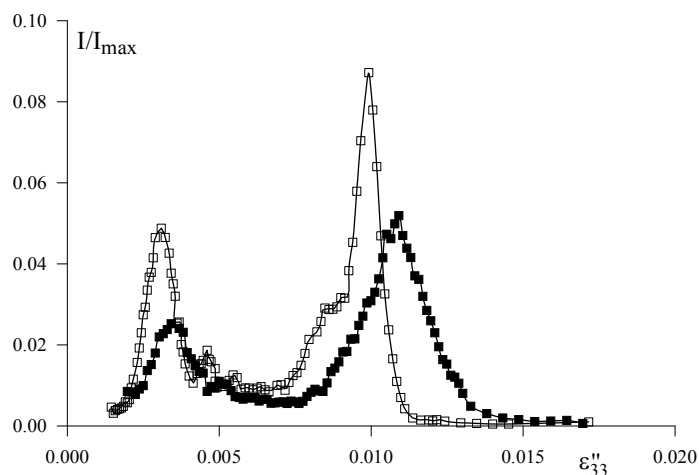


б

Рис.3. Топография поверхности ниобата лития после протонного обмена в области растрыва поверхности (а) и профиль вдоль выделенного направления (б)



а



б

Рис. 4. Кривые качания протонообменных слоев без (□) и после плазменной обработки (■), на рис. 4б представлен фрагмент кривой качания 4а

Поверхность Z-среза после протонного обмена была однородной независимо от того, проводилась плазменная обработка или нет. Это связано с тем, что протонообменные слои на Z-срезе характеризуются значительно меньшими напряжениями по сравнению с таковыми на X-срезе [9, 10].

Выводы

1. Показано, что при плазменной обработке поверхности ниобата лития происходит повышение дефектности поверхностного слоя,

что, в свою очередь, влияет на процесс протонного обмена, вызывая образование обогащенных протонами фаз твердого раствора $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$ (X-срез), увеличение внутренних напряжений в этих фазах и даже локальное растворение поверхности в тех местах, где концентрация протонов в поверхностных слоях максимальна.

2. Плазменная обработка поверхности Z-среза кристалла ниобата лития оказывает меньшее влияние на процесс протонного обмена, поскольку образующиеся

протонообменные фазы характеризуются меньшими напряжениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-43-590309 p_a).

Библиографический список

1. Jackel J., Rice C.E., Veselka J.J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1982. Vol.41, № 7. P. 607–608.
2. Cargo J.T., Filo A.J., Hughes M.C., et al. Characterization of sulfuric acid proton-exchanged lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67. P. 627–633.
3. De Micheli M., Botineau J., Neveu S., et al. Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides // *Optics Letters.* 1983. Vol. 8, № 2. P.114–115.
4. Sosunov A.V., Ponomarev R.S., Mushinsky S.S. et al. Influence of lithium niobate sublayer structure to refractive index of optical waveguides // *Ferroelectrics.* 2016. Vol. 494. P.131–1374.
5. Ponomarev R.S., Shevtsov D.I., Karnaushkin P.V. «Shutdown» of the proton exchange channel waveguide in the phase modulator under the influence of the pyroelectric effect // *Appl. Sci.* 2019. Vol. 9. P. 4585.
6. Колосовский Е.А., Петров Д.В., Царев А.В. Численный метод восстановления профиля показателя преломления в диффузионных волноводных слоях // *Ж. квант. электрон.* 1981. Т. 8, № 12. С. 2557–2568.
7. Mushinsky S.S., Kichigin V.I., Petukhov I.V. et al. Structure and properties of proton exchanged layers in +Z cut and – Z cut lithium niobate // *Ferroelectrics.* 2013. Vol. 443. P. 20–34.
8. Mushinsky S.S., Minkin A.M., Kichigin V.I. et al. Effect on Proton Exchange of X-cut Lithium Niobate in the Melt of Benzoic Acid // *Ferroelectrics.* 2015. Vol. 476. P. 84–93.
9. Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. Structural phase diagram of H_xLi_{1-x}NbO₃ waveguides: the correlation between optical and structural properties // *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* 1996. Vol. 2. № 2, P. 187–196.
10. Mushinsky S.S., Petukhov I.V., Permyakova M.A. et al. Structural phase transitions during

annealing of proton-exchanged layers in X-cut and Z-cut lithium niobate // *Ferroelectrics.* 2019. Vol. 508. P. 40–48.

References

1. Jackel J., Rice C.E., Veselka J.J. (1982), Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* Vol.41. no. 7. pp.607-608.
2. Cargo J.T., Filo A.J., Hughes M.C. et al. (1990), Characterization of sulfuric acid proton-exchanged lithium niobate, *J. Appl. Phys.* Vol.67. pp.627-633.
3. De Micheli M., Botineau J., Neveu S. et al. (1983), Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides, *Optics Letters.* Vol. 8. no. 2. pp.114-115.
4. Sosunov A.V., Ponomarev R.S., Mushinsky S.S. et al. (2016), Influence of lithium niobate sublayer structure to refractive index of optical waveguides, *Ferroelectrics.* Vol. 494. pp.131-1374.
5. Ponomarev R.S., Shevtsov D.I., Karnaushkin P.V. (2019), “Shutdown” of the Proton Exchange Channel Waveguide in the Phase Modulator under the Influence of the Pyroelectric Effect, *Appl. Sci.* Vol. 9. pp.4585.
6. Kolosovskii, E.A., Petrov, D.V. and Tsarev, A.V. (1981), “Numerical method for the reconstruction of the refractive index profile of diffused waveguides”, *Sov. J. Quantum Electron.* Vol. 11, no. 12. pp. 1560–1566.
7. Mushinsky S.S., Kichigin V.I., Petukhov I.V. et al. (2013), Structure and properties of proton exchanged layers in +Z cut and – Z cut lithium niobate, *Ferroelectrics.* Vol. 443. pp. 20-34.
8. Mushinsky S.S., Minkin A.M., Kichigin V.I. et al. (2015), Water Effect on Proton Exchange of X-cut Lithium Niobate in the Melt of Benzoic Acid, *Ferroelectrics.* Vol. 476. pp. 84-93.
9. Korkishko Yu.N., Fedorov V.A. (1996), Structural phase diagram of H_xLi_{1-x}NbO₃ waveguides: the correlation between optical and structural properties, *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* Vol. 2. no. 2. pp. 187–196.
10. Mushinsky S.S., Petukhov I.V., Permyakova M.A. et al. (2019), Structural phase transitions during annealing of proton-exchanged layers in X-cut and Z-cut lithium niobate, *Ferroelectrics.* Vol. 508. pp. 40–48.

Об авторах

Петухов Игорь Валентинович,
кандидат химических наук, доцент,
кафедра физической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, Букирева, 15.
petukhov-309@yandex.ru

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

Мушинский Сергей Сергеевич,
начальник отдела
Пермская научно-производственная
приборостроительная компания
614990, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106.
sergey.mushinsky@gmail.com

Сидоров Денис Иванович,
начальник лаборатории
Пермская научно-производственная
приборостроительная компания
614990, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106.
Sidorovdi@gmail.com

Семенова Оксана Рифовна,
доцент, кафедра физики твердого тела
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, Букирева, 15.
Okcem57@gmail.com

About the authors

Petukhov Igor Valentinovich,
Candidate of Chemistry, Associate Professor of the
Department of Physical Chemistry,
614990, Perm State University, 15, Bukireva st., Perm,
Russia.
petukhov-309@yandex.ru

Kichigin Vladimir Ivanovich,
Candidate of Chemistry, Senior Researcher of the
Department of Physical Chemistry,
614990, Perm State University, 15, Bukireva st., Perm,
Russia.
kichigin@psu.ru

Mushinsky Sergey Sergeevich,
Head of Department
Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company
614990, 106, 25th October st., Perm, Russia.
sergey.mushinsky@gmail.com

Sidorov Denis Ivanovich,
Head of laboratory
Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company
614990, 106, 25th October st., Perm, Russia.
Sidorovdi@gmail.com

Semenova Oksana Rifovna,
Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Solid State Physics Department
614990, Perm State University, 15, Bukireva st., Perm,
Russia.
Okcem57@gmail.com

Информация для цитирования:

Петухов И.В., Кичигин В.И., Мушинский С.С., Сидоров Д.И., Семенова О.Р. Влияние плазменной обработки поверхности кристаллов ниобата лития на процесс протонного обмена в расплавах бензойной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 371–379. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-371-379.

Petukhov I.V., Kichigin V.I., Mushinskiĭ S.S., Sidorov D.I., Semenova O.R. *Vliianie plazmennoi obrabotki poverkhnosti kristallov niobata litiia na protsess protonnogo obmena v rasplavakh benzoinoi kisloty* [The influence of plasma treatment of lithium niobate crystal surface on the proton exchange process in molten benzoic acid] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 371–379 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-371-379.

УДК 541.138.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-380-390

В.И. Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ
В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ В ОБЛАСТИ ПРЕДЕЛЬНОГО ДИФФУЗИОННОГО
ТОКА. ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА**

Изучено влияние предобработки поверхности Pt-электрода и концентрации хлорид-ионов на поляризационные кривые и импеданс реакции восстановления кислорода в нейтральных растворах в области предельного тока и близких к нему токов. Основное внимание уделено условиям появления отрицательных величин действительной составляющей импеданса Z' при низких частотах переменного тока. Показано, что при анодно-катодной предобработке платины (в кислом или щелочном растворе) отрицательные Z' в растворах KCl не наблюдаются. Условиями появления $Z' < 0$ являются наличие хлорид-ионов в растворе и окисленная (химически или электрохимически) поверхность платины.

Ключевые слова: электровосстановление кислорода; предельный ток; платиновый электрод; нейтральный раствор; импеданс; NDR

V.I. Kichigin

Perm State University, Perm, Russia

**THE CATHODIC REDUCTION OF OXYGEN AT PLATINUM ELECTRODE IN NEUTRAL
SOLUTIONS IN THE REGION OF LIMITING CURRENT. EFFECT OF THE STATE OF
ELECTRODE SURFACE**

The influence of Pt electrode surface pretreatment and chloride ion concentration on the polarization curves and impedance spectra for the oxygen reduction reaction in neutral solutions at and near the limiting current has been studied with special emphasis on the conditions for negative values of the real part of impedance, Z' , at low frequencies. It was shown that the negative Z' values in KCl solutions are not typical for the anodic-cathodic pretreatment of platinum (in acidic or alkaline solution). Necessary conditions for $Z' < 0$ to appear are the presence of chloride ions in solution and oxidized (chemically or electrochemically) platinum surface.

Keywords: oxygen electroreduction; limiting current; platinum electrode; neutral solution; impedance; NDR

Введение

В работе [1] было проведено потенциостатическое и импедансное исследование катодной реакции восстановления кислорода (РВК) на Fe-электроде в растворах NaCl в области предельного диффузионного тока и близких к нему токов. Выбор данной области был обусловлен тем, что при коррозии металлов в нейтральных растворах катодная реакция восстановления O_2 часто протекает с диффузионным контролем. В дальнейшем [2] методом импедансной спектроскопии было изучено влияние природы металла (Fe, Cu, Au, Pt) и гидродинамических условий на кинетику РВК в нейтральных растворах. При этом для вращающихся электродов из благородных металлов (Au, Pt) на спектрах импеданса в растворе 0,1 М KCl в начале области предельного тока наблюдались отрицательные величины действительной составляющей импеданса при низких частотах переменного тока. Однако для изучения этого явления в [2] использовался только один способ подготовки поверхности Pt-электрода перед электрохимическими измерениями (обработка в концентрированном растворе HNO_3). Как известно [3], состояние поверхности Pt-электрода, определяемое степенью ее окисленности и адсорбцией ионов электролита, оказывает существенное влияние на кинетику РВК. Цель данной работы – изучить возможную связь между состоянием поверхности платинового электрода и появлением отрицательных величин действительной составляющей импеданса в области предельного диффузионного тока.

Экспериментальная часть

Для электрохимических измерений использовался дисковый Pt-электрод (Metrohm, Autolab B.V.) диаметром 3 мм. Поверхность электрода предварительно была отполирована последовательно алмазными пастами 5/3 и 2/1. Перед измерениями Pt-электрод обрабатывался одним из следующих способов:

1) анодно-катодная активация (очистка) в 0,05 М H_2SO_4 при плотности тока 10 mA/cm^2 (анодная поляризация – 20 мин, ополаскивание электрода водой, замена раствора кислоты свежим раствором, катодная поляризация – 20 мин);

2) анодно-катодная активация в 0,1 М KOH при плотности тока 10 mA/cm^2 (анодная поляризация – 20 мин, замена раствора щелочи другой порцией раствора, катодная поляризация – 20 мин);

3) катодно-анодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 (катодная поляризация – 20 мин, замена раствора кислоты другой порцией раствора, анодная поляризация – 20 мин);

4) анодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 при плотности тока 10 mA/cm^2 , 20 мин;

5) анодная обработка в 0,1 М KOH при плотности тока 10 mA/cm^2 , 20 мин;

6) выдержка 1 мин в растворе HNO_3 (2:1), как в [2].

Растворы, используемые при предварительной обработке электрода, приготовлены из реактивов марки «х.ч.» (H_2SO_4 , HNO_3) или «ос.ч.» (KOH) и деионизованной воды (MilliQ). Вспомогательным электродом при всех видах электрохимической обработки (способы 1–5) служила Pt-сетка. Во время электрохимической обработки электрод вращался со скоростью $\Omega = 600$ об/мин. После всех обработок

следовала промывка электрода в деионизованной воде и рабочем растворе. Анодная обработка использовалась для того, чтобы сравнить влияние электрохимического (способы 4 и 5) и химического (способ 6) окисления поверхности Pt-электрода на кинетику РВК.

Рабочие растворы – водные растворы KCl концентрации от 0,02 до 1 М, 0,1 М KBr, 0,05 М и 0,07 М Na₂SO₄ (последний раствор имеет примерно такую же электропроводность, как и раствор 0,1 М KCl). Рабочие растворы приготовлены из хлорида калия марки «осч 5–4», бромида калия марки «осч 3–4», безводного сульфата натрия марки «хч» и деионизованной воды (MilliQ). Измерения проведены в условиях естественной аэрации растворов. Температура растворов 20°C.

Электрохимические измерения выполнены в ячейке ЯСЭ-2. Вспомогательный электрод – платиновая пластинка с площадью поверхности ~2 см², отделена от рабочего раствора пористой стеклянной диафрагмой. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-3М, отделен от рабочего раствора стеклянным краном. Значения потенциалов рабочего электрода далее приводятся относительно стандартного водородного электрода.

При измерениях с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) использовалась установка RDE-2 (Metrohm, Autolab B.V.). Измерения импеданса проводились в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата Solartron 1287 и частотного анализатора Solartron 1255 (Solartron Analytical). Потенциал электрода изменялся от менее катодных значений к более катодным с шагом 50 мВ. При каждом потенциале перед измерением импе-

данса электрод выдерживался 10–15 мин для установления стационарного значения тока. Диапазон частот f переменного тока – от 10000 до 0,01 Гц (10 точек на декаду при равномерном распределении по логарифмической шкале). Среднеквадратичная амплитуда переменного сигнала – 10 мВ (о возможном влиянии амплитуды на результаты измерения импеданса см. [2]). При измерениях и обработке импедансных данных использовались программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и обсуждение

Влияние способа подготовки поверхности на спектры импеданса Pt-электрода при потенциале $E = -0,4$ В показано на рис. 1. В согласии с [2], обработка в растворе азотной кислоты приводит к наиболее выраженной отрицательной действительной составляющей импеданса. Предварительное электрохимическое окисление электрода как в кислом, так и в щелочном растворе также дает отрицательные Z' при низких частотах (рис. 1, кривые 4, 5). Графики импеданса для электрода, анодно окисленного в растворе кислоты и щелочи, расположены близко друг к другу. При анодной обработке в 0,05 М H₂SO₄ первая точка в полуплоскости $Z' < 0$ появляется при частоте $f \approx 0,015$ Гц, а при анодной обработке в 0,1 М КОН – при $f \approx 0,025$ Гц. В то же время при обработке электрода в растворе HNO₃ переход в полуплоскость $Z' < 0$ происходит при $f \geq 0,2$ Гц. Анодно-катодная обработка, в отличие от остальных способов обработки, не приводит к отрицательным Z' (рис. 1, кривые 1, 2). Ход графиков импеданса мало зависит от того, в кислом или щелочном

растворе проводилась анодно-катодная активация электрода. При анодно-катодной предобработке отрицательные величины Z' в растворе 0,1 М КСl не наблюдались ни при одном значении E в изученной области от +0,2 до -0,65 В, охватывающей участок до предельного тока, участок предельного тока и начало области выделения водорода за предельным током.

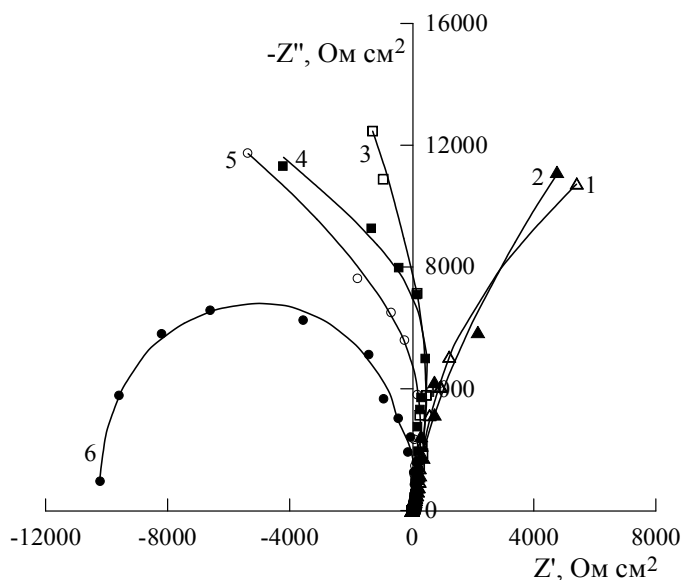


Рис. 1. Влияние способа обработки поверхности Pt-электрода на спектры импеданса в 0,1 М КСl при $E = -0,4$ В, скорость вращения электрода 250 об/мин:

- 1 – анодно-катодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 ;
- 2 – анодно-катодная обработка в 0,1 М KOH ;
- 3 – катодно-анодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 ;
- 4 – анодная обработка в 0,05 М H_2SO_4 ;
- 5 – анодная обработка в 0,1 М KOH ;
- 6 – обработка в растворе HNO_3 .

Состояние поверхности электрода также определяется адсорбцией ионов электролита. На рис. 2 приведены спектры импеданса в растворах хлорида калия различной концентрации при $E = -0,4$ В. Как видно, при концентрации 1,0 и 0,5 моль/л графики импеданса представляют собой обычные емкостные дуги в квадранте $Z' > 0$, $Z'' < 0$, а начиная с 0,2 М КСl при

низких частотах наблюдаются отрицательные Z' . Наименьшие по величине $|Z'|$ наблюдаются в 0,05 М КСl, а при дальнейшем уменьшении концентрации раствора значения $|Z'|$ начинают увеличиваться (рис. 2).

Основные импедансные данные сведены в таблицу. Значения сопротивления раствора R_s и параметров элемента постоянной фазы Q и p были определены путем аппроксимации высокочастотной дуги (от 10 кГц до 30–100 Гц) с помощью эквивалентной схемы $R_s(QR_p)$; здесь R_p – поляризационное сопротивление. Положение кончика капилляра Лuggина относительно рабочего электрода в разных опытах строго не воспроизводилось, поэтому наблюдаются небольшие колебания R_s в растворе одного и того же состава (табл.). Эффективная емкость при частоте 1 кГц, $C(1 \text{ кГц})$, была рассчитана по соотношению $C = -(\omega Z'')^{-1}$, где ω – круговая частота переменного тока. Как следует из таблицы, нет связи между появлением отрицательных Z' при низких ω и величинами R_s , Q и p ; эти три величины в большей степени влияют на импеданс в области высоких частот. В ряде случаев наклон поляризационной кривой (ПК) dI/dE в области предельного тока вблизи потенциала -0,4 В, для которого приведены данные в таблице, имел небольшие отрицательные значения (если катодные токи считать отрицательными), порядка -5 мкА/В при скорости вращения Ω электрода 250 об/мин (рис. 3) и примерно -20 мкА/В при $\Omega = 1000$ об/мин. Это могло бы объяснить появление отрицательных Z' при низких частотах. Однако, как следует из таблицы, во многих случаях знаки наклона поляризационной кривой и величины Z' при низких ω не

совпадают. Несовпадение знаков низкочастотных Z' и наклона ПК характерно для электродов, обработанных в HNO_3 .

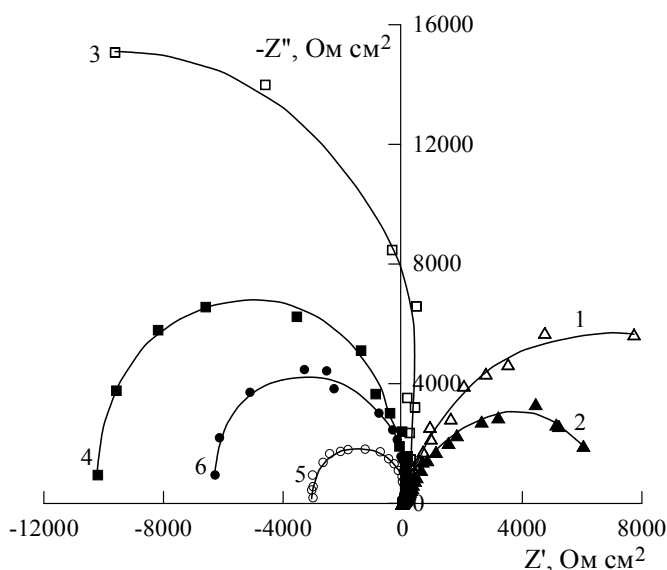


Рис. 2. Спектры импеданса Pt-электрода в растворах KCl при $E = -0,4$ В. Скорость вращения электрода 250 об/мин. Обработка электрода в растворе HNO_3 . Концентрация KCl, моль/л: 1 – 1,0; 2 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – 0,1; 5 – 0,05; 6 – 0,02.

Данные в таблице также показывают, что отрицательные величины действительной составляющей импеданса обнаруживаются не только в растворах KCl, но и в растворе KBr, однако в последнем случае $Z' < 0$ наблюдается в более узком интервале потенциалов электрода. Вероятность появления $Z' < 0$ в растворе сульфата натрия существенно меньше, чем в растворе KCl. При изменении концентрации хлорида калия выделяется поведение раствора 0,05 М KCl; в случае обработки электрода в HNO_3 при данной концентрации электролита величины $|Z'|$ в области $Z' < 0$ являются наименьшими, а частота перехода к $Z' < 0$ – наибольшей. В растворе 0,05 М KCl отрицательные Z' наблюдаются в наиболее широкой

области потенциалов – от -0,2 до -0,55 В. Эта же концентрация KCl выделяется при анодно-катодной обработке электрода; в этом случае 0,05 М – это единственная среди изученных концентрация, при которой можно было наблюдать переход графика импеданса в квадрант $Z' < 0, Z'' < 0$ (табл.); отрицательные Z' наблюдались при $E = -0,35 - -0,45$ В.

Таким образом, имеются две различные ситуации:

1. Отрицательные Z' наблюдаются, когда $dI_s/dE < 0$ (I_s – стационарный ток). В этом случае в явном виде проявляется отрицательное дифференциальное сопротивление (NDR). Отрицательные значения dI_s/dE при определенных потенциалах электрода могут быть связаны с ингибирующим влиянием адсорбированного водорода H_{ads} на кинетику РВК [4, 5]. Спад тока начинается с $E \approx -0,35$ В (рис. 3), а равновесный потенциал E_e водородного электрода при рН 7 равен -0,41 В, т.е. на кинетику РВК начинает влиять атомарный водород, образовавшийся при $E > E_e$ (upd-H). Механизм влияния H_{ads} связывают с ингибированием разрыва связи О-О (что должно увеличивать долю РВК через образование H_2O_2) или с блокировкой поверхностных мест частицами H_{ads} [5]. Спад тока в области плато предельного тока при достаточно низких потенциалах является значительным, например, для Pt (111) в кислых растворах, и он усиливается при увеличении скорости вращения электрода [6]. В нейтральных растворах указанный спад тока выражен в меньшей степени (рис. 3), что, вероятно, связано с меньшей концентрацией H_{ads} вследствие более высокого рН, а усиление спада тока при увеличении скорости вращения электрода также наблюдается (см. выше). Следует отме-

титель, что указанное влияние N_{ads} на РВК должно было бы проявиться при всех видах предобработки Pt-электрода, однако при использовании анодно-катодной обработки спад тока не наблюдается (рис. 3, кривые 1, 2). Вероятно, в этом случае уже на стадии предобработки, при катодной поляризации Pt-электрода ($i = 10 \text{ мА/см}^2$), на поверхности электрода прочно ад-

сорбируется значительное количество водорода (а при катодной поляризации в растворе H_2SO_4 , возможно, образуется тонкий гидридный слой [7]), то есть при последующих измерениях в растворе KCl при всех E присутствует адсорбированный (и абсорбированный) водород, который влияет на кинетику РВК.

Некоторые параметры импеданса Pt-электрода в нейтральных растворах при $E = -0,4 \text{ В}$

Обработка поверхности электрода	Раствор	Ω , об/мин	R_s , Ом·см ²	C (1 кГц), мкФ/см ²	Q , мкФ·см ⁻² ·с ^($p-1$)	p	Наклон ПК (при $E = -0,4 \text{ В}$)	Знак Z' (при низких ω)	Частота перехода к $Z' < 0$, Гц
Анодная, кисл.	0,1 М KCl	250	8,5	59,3	540	0,731	< 0	-	0,016
Анодная, щел.			8,3	59,7	600	0,719	< 0	-	0,025
Анодно-катодная, кисл.			8,5	61,2	295	0,817	~ 0	+	-
Катодно-анодная, кисл.			9,2	60,8	430	0,768	< 0	-	0,014
Анодно-катодная, щел.			7,8	67,7	-	-	~ 0	+	-
Раствор HNO_3			7,7	37,8	228	0,781	> 0	-	0,2
Раствор HNO_3	0,02 М KCl	250	34,7	27,6	364	0,693	~ 0	-	0,2
	0,05 М KCl		16,1	35,4	237	0,773	< 0	-	0,4
	0,2 М KCl		4,5	41,6	96	0,902	> 0	-	0,032
	0,5 М KCl		1,8	41,4	86	0,913	> 0	+	-
	1 М KCl		0,9	41,1	100	0,896	> 0	+	-
Анодно-катодная, кисл.	0,02 М KCl	250	38,5	31,3	440	0,700	> 0	+	-
Анодно-катодная, кисл.	0,05 М KCl	250	17,1	47,0	310	0,782	< 0	-	0,04
Раствор HNO_3	0,1 М KBr	250	8,8	48,8	194	0,843	> 0	-	0,065
Раствор HNO_3	0,07 М Na_2SO_4	250	8,7	108,3	1000	0,754	> 0	+	-
Раствор HNO_3	0,5 М KCl	1000	2,0	61,2	113	0,929	> 0	-	0,1
Раствор HNO_3	1 М KCl	1000	1,0	61,5	100	0,941	> 0	+	-
Раствор HNO_3	0,1 М KBr	1000	8,6	49,4	233	0,822	> 0	-	0,045
Анодная, щел.	0,1 М KCl	1000	8,1	58,0	435	0,759	< 0	-	0,2

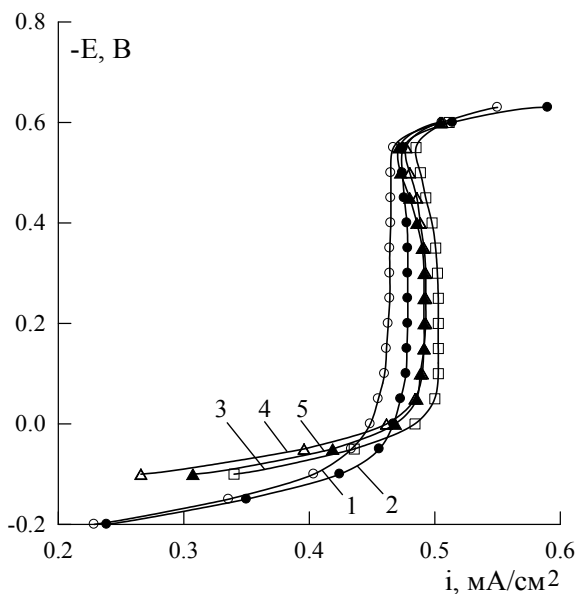


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые вращающегося дискового Pt-электрода (250 об/мин) в 0,1 М КСl при различных способах предобработки электрода: 1 – анодно-катодная обработка в 0,05 М H₂SO₄; 2 – анодно-катодная обработка в 0,1 М KOH; 3 – катодно-анодная обработка в 0,05 М H₂SO₄; 4 – анодная обработка в 0,05 М H₂SO₄; 5 – анодная обработка в 0,1 М KOH

2. Отрицательные Z' наблюдаются при $dI_s/dE > 0$. Этот случай можно охарактеризовать как проявление скрытого отрицательного дифференциального сопротивления (HNDR) [8, 9]. Вид графика импеданса для системы с HNDR показан на рис. 4. Точка a отвечает бесконечно большой частоте, точка e – нулевой частоте. Предельное значение Z' при $\omega \rightarrow 0$ положительно, что соответствует $dI_s/dE > 0$. Таким образом, для системы с HNDR действительная составляющая импеданса положительна как при высоких частотах, так и при весьма низких частотах, отрицательные Z' появляются при промежуточных частотах (участок bcd), т.е. отрицательный импеданс остается скрытым в постоянноточковых условиях и обнаруживается только при импедансных из-

мерениях [9]. В экспериментах с Pt-электродом в растворах KCl участок cde обычно отсутствовал. Очевидно, этот участок мог бы быть обнаружен при частотах f менее 0,01 Гц. Однако, как отмечалось уже в [2], при этих частотах (а иногда при $f > 0,01$ Гц) наблюдается значительный разброс точек, что препятствует получению надежных результатов. В нескольких опытах была получена часть области cd .

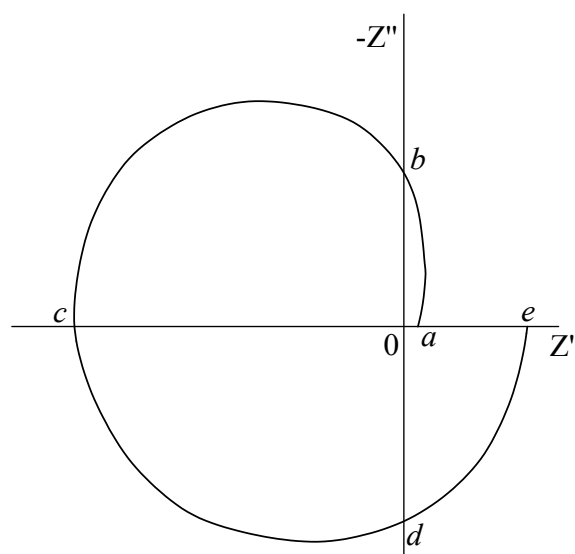


Рис. 4. Полный спектр импеданса системы с HNDR (схематично) [9]

Для объяснения отрицательных Z' в работе [2] были сделаны следующие предположения: 1) лимитирующей стадией РВК в области кинетического контроля является перенос первого электрона, следующий за адсорбцией O₂; 2) для плотности тока электрохимической стадии i_k можно записать выражение

$$i_k = k[O_{2,ads}] \exp(-\alpha FE/RT), \quad (1)$$

где $[O_{2,ads}]$ – концентрация адсорбированного кислорода; 3) при приближении к области предельного тока начинается быстрое снижение $[O_{2,ads}]$ вследствие снижения приповерхностной концентрации растворенного кислорода;

4) быстрое снижение $[O_{2,ads}]$ в начале области предельного тока может преобладать в некотором интервале потенциалов над ростом экспоненциального множителя в (1), что при потенциостатических измерениях приводит к S-образной i_k, E -кривой (рис. 5, кривая 4).

Полная плотность тока РВК определяется соотношением [10]

$$1/i = 1/i_k + 1/i_L \quad (2)$$

где i_k – плотность кинетического тока, i_L – плотность предельного диффузионного тока. Соответственно, фарадеевский импеданс будет представлен двумя слагаемыми, одно из которых зависит от плотности тока i_k . При условии, что i_k не слишком сильно отличается от i_L , вклад обоих слагаемых будет заметен. При высоких частотах переменного тока поведение системы определяется временной константой $R_s C_{dl}$, которая положительна; поэтому все графики импеданса начинаются в квадранте, в котором $Z' > 0$. При потенциалах, соответствующих S-образному участку на кривой зависимости i_k от E , при понижении частоты проявляется влияние отрицательного дифференциального сопротивления dE/di_k . Общим условием появления HNDR является наложение, по крайней мере, двух процессов: одного, сравнительно быстрого, с NDR-характеристикой и другого, сравнительно медленного, с положительным наклоном dI_s/dE [9]. При объяснении, предложенном в [2], роль медленного процесса играет массоперенос на предельном токе, для которого $dI_s/dE \geq 0$. В целом, предположения, сделанные в [2], находятся в согласии с представлениями о HNDR, хотя причины появления S-образного участка на i_k, E -кривой могут отличаться от предло-

женных в [2] и не основываться на уравнении (1).

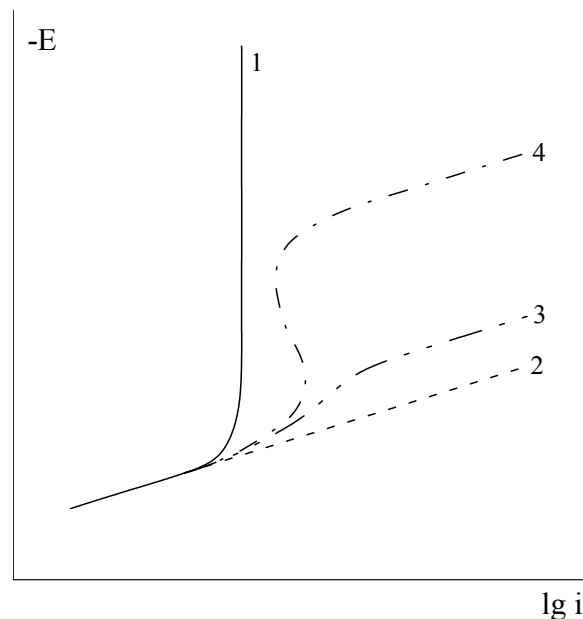


Рис. 5. Поляризационные кривые РВК (схематично): 1 – измеренная поляризационная кривая; 2 – не измененная зависимость i_k за предельным током; 3 – небольшие изменения i_k ; 4 – сильное торможение переноса заряда при снижении концентрации $O_{2,ads}$

Вышеописанные новые результаты показывают, что для электродов, подвергнутых электрохимической предобработке, знаки наклона dI_s/dE и действительной составляющей импеданса совпадают. При совпадении знаков Z' (при низких ω) и dI_s/dE нет необходимости в предположении о быстром процессе с NDR-характеристикой. Отрицательные dI_s/dE при анодной и катодно-анодной предобработке поверхности можно связать с влиянием H_{ads} при достаточно низких E , которое обсуждалось в литературе [4, 5].

Концентрация растворов KCl оказывает значительное влияние как на спектры импеданса (рис. 2), так и на поляризационные кривые (рис. 6). При повышении концентрации

хлорид-ионов скорость РВК снижается и в области, предшествующей предельному току, и в области предельного тока. Согласно [3], адсорбция хлорид-ионов на Pt-электроде приводит к увеличению количества образующегося при восстановлении O_2 пероксида водорода. Полученные нами результаты в нейтральных средах согласуются с этим выводом. В предположении пренебрежимо малой концентрации H_2O_2 в объеме раствора для плотности предельного тока диффузии из [11] можно получить выражение

$$i_L = 2Fk_{m,O_2} C_{O_2}^b \left[2 - \frac{\nu k_{m,H_2O_2} / k_3}{1 + k_{m,H_2O_2} / k_3} \right], \quad (3)$$

где k_{m,O_2} и k_{m,H_2O_2} – коэффициенты массопереноса O_2 и H_2O_2 соответственно (включают в себя множитель $\Omega^{1/2}$), $C_{O_2}^b$ – объемная концентрация O_2 , k_3 – константа скорости реакции восстановления H_2O_2 до H_2O , ν – доля O_2 , восстанавливающегося до H_2O_2 в двухэлектронном процессе. Как видно из (3), при увеличении ν плотность предельного тока должна уменьшаться. Заметный вклад в уменьшение i_L дает также уменьшение растворимости O_2 при повышении концентрации KCl (по данным [12], растворимость O_2 в 1 М KCl на 23 % меньше растворимости в воде). Отклонение участков предельного тока от вертикального хода (в 0,1 М KCl и более концентрированных растворах) можно связать с уменьшением адсорбции Cl^- при понижении потенциала электрода. В растворах 0,5 и 1,0 М KCl тафелевский наклон поляризационных кривых до предельного тока значительно выше тафелевских наклонов в растворах меньшей концентрации (рис. 6), и механизм РВК в растворах с наиболее высокими изученными концентрациями

хлорида, возможно, отличается от механизма в остальных растворах.

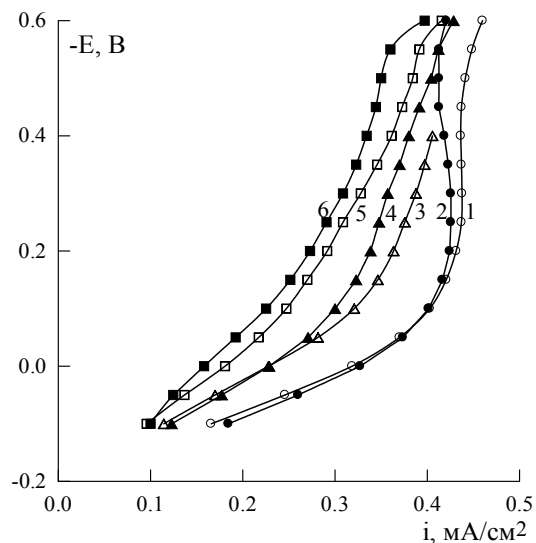


Рис. 6. Катодные поляризационные кривые вращающегося дискового Pt-электрода (предобработка электрода в растворе HNO_3 ; скорость вращения электрода 250 об/мин) в растворах KCl различной концентрации, моль/л:

1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1,0

Заключение

Изучено влияние состояния поверхности Pt-электрода на характер спектров импеданса в области предельного диффузионного тока реакции восстановления O_2 в нейтральных растворах. Показано, что при использовании анодно-катодной активации электрода (в кислом или щелочном растворе) отрицательные значения действительной составляющей импеданса Z' при низких частотах не наблюдаются. Как следует из полученных здесь и в [2] результатов, условиями появления $Z' < 0$ на вращающемся дисковом Pt-электродом являются наличие хлорид-ионов в растворе (концентрация Cl^- -ионов 0,2 моль/л и менее) и окисленное (перед началом измерений) состояние поверхности. При электрохимическом окислении по-

верхности платины в растворе H_2SO_4 или KOH знаки Z' и наклона стационарной поляризационной кривой dI_s/dE в растворе KCl совпадают, а при химическом окислении электрода в растворе HNO_3 отрицательные Z' наблюдаются при $dI_s/dE > 0$, что характерно для систем со скрытым отрицательным дифференциальным сопротивлением (HNDR).

Библиографический список

1. Кичигин В.И., Замалетдинов И.И., Александров В.Г. Импеданс электродов из порошковых сталей, инфильтрованных медью, в растворах NaCl // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 2. С.1–12.
2. Кичигин В.И. Импедансная спектроскопия электровосстановления кислорода в нейтральных растворах в области предельного диффузионного тока и близких к нему токов // Вестник Пермского ун-та. Серия Химия. 2015. Вып. 3(19). С. 32–49.
3. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах // Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. С.104–165.
4. Van Venrooij T.G.J., Koper M.T.M. Bursting and mixed-mode oscillations during the hydrogen peroxide reduction on a platinum electrode // *Electrochimica Acta*. 1995. Vol.40, № 11. P.1689–1696.
5. Gómez-Marín A.M., Rizo R., Feliu J.M. Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview // *Catalysis Science and Technology*. 2014. Vol. 4. P. 1685–1698.
6. Climent V., Feliu J.M. Surface electrochemistry with Pt single-crystal electrodes // *Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrodes*. Edited by R.C. Alkire, P.N. Bartlett, J. Lipkowski. Wiley-VCH, 2017. P. 1–57.
7. Conway B.E., Bai L. Determination of adsorption of opd H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1986. Vol. 198. P. 149–175.
8. Mukoyama Y., Nakanishi S., Chiba T., Murakoshi K., Nakato Y. Mechanisms of two electrochemical oscillations of different types observed for H_2O_2 reduction on a Pt electrode in the presence of a small amount of halide ions // *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. Vol. 105. P. 7246–7253.
9. Orlik M. Self-Organization in Electrochemical Systems. I. General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities. Springer, 2012. 528 p.
10. Briega-Martos V., Herrero E., Feliu J.M. Effect of pH and water structure on the oxygen reduction reaction on platinum electrodes // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 241. P. 497–509.
11. Forbes M., Lynn S. Oxygen reduction at an anodically activated platinum rotating disk electrode // *AIChE Journal*. 1975. Vol. 21. № 4. P. 763–769.
12. Millero F.J., Huang F., Graham T.B. Solubility of oxygen in some 1-1, 2-1, 1-2, and 2-2 electrolytes as a function of concentration at 25°C // *Journal of Solution Chemistry*. 2003. Vol. 22, № 6. P. 473–487.

References

1. Kichigin, V.I., Zamaletdinov, I.I., and Aleksandrov, V.G. (2014), "Impedance of electrodes from powder steels, infiltrated with copper, in NaCl solutions", *Corrosion: Materials and Protection*. No 2, pp. 1–12. (In Russ.).
2. Kichigin, V.I. (2015), "Impedance spectroscopy of oxygen electroreduction in neutral solutions at and near the limiting current", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*. No. 3(19), pp. 32–49. (In Russ.).
3. Tarasevich, M.R. and Khrushcheva, E.I. (1981), "Mechanism and kinetics of oxygen electroreduction on metal electrodes", *Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaktsii* [Kinetics of complex electrochemical reactions], Nauka, Moscow, Russia, pp. 104–165. (In Russ.).

4. Van Venrooij, T.G.J. and Koper, M.T.M. (1995), "Bursting and mixed-mode oscillations during the hydrogen peroxide reduction on a platinum electrode", *Electrochimica Acta*, vol. 40, no 11, pp. 1689–1696.
5. Gómez-Marín, A.M., Rizo, R., and Feliu, J.M. (2014), "Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview", *Catalysis Science and Technology*, vol. 4, pp. 1685–1698.
6. Climent, V. and Feliu, J.M. (2017), "Surface electrochemistry with Pt single-crystal electrodes", in Alkire, R.C., Bartlett, P.N., and Lipkowsky J. (ed.), *Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrodes*. Wiley-VCH, pp. 1–57.
7. Conway, B.E. and Bai, L. (1986), "Determination of adsorption of opd H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 198, pp. 149–175.
8. Mukoyama, Y., Nakanishi, S., Chiba, T., Murakoshi, K., and Nakato Y. (2001), "Mechanisms of two electrochemical oscillations of different types observed for H₂O₂ reduction on a Pt electrode in the presence of a small amount of halide ions", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 7246–7253.
9. Orlik, M. (2012), *Self-Organization in Electrochemical Systems. I. General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities*, Springer.
10. Briega-Martos, V., Herrero, E., and Feliu J.M. (2017), "Effect of pH and water structure on the oxygen reduction reaction on platinum electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 241, pp. 497–509.
11. Forbes, M. and Lynn, S. (1975), "Oxygen reduction at an anodically activated platinum rotating disk electrode", *AIChE Journal*, vol. 21, no 4, pp. 763–769.
12. Millero, F.J., Huang F., and Graham T.B. (2003), "Solubility of oxygen in some 1-1, 2-1, 1-2, and 2-2 electrolytes as a function of concentration at 25°C", *Journal of Solution Chemistry*, vol. 22, no 6, pp. 473–487.

Об авторах

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

About the authors

Kichigin Vladimir Ivanovich,
candidate of chemistry, senior researcher of the De-
partment of physical chemistry,
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia.
kichigin@psu.ru

Информация для цитирования:

Кичигин В.И. Катодное восстановление кислорода на платиновом электроде в нейтральных растворах в области предельного диффузионного тока. влияние состояния поверхности электрода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 380–390. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-380-390.

Kichigin V.I. *Katodnoe vosstanovlenie kisloroda na platinovom elektrode v neutral-nykh rastvorakh v oblasti predelnogo diffuzionnogo toka. vliianie sostoianii poverkhnosti elektroda* [The cathodic reduction of oxygen at platinum electrode in neutral solutions in the region of limiting current. effect of the state of electrode surface] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 380–390 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-380-390.

УДК 546.47+547.642+547.824+ 547.833.3+543.442.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-391-395

Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов, М.В. Дмитриев, Т.Д. Вербицая, Д.П. Зверев
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 9',10'-ДИМЕТОКСИ-7',11b'-ДИГИДРО-2'H,4'H,6'H-ДИСПИРО[ЦИКЛОГЕПТАН-1,1'-ПИРИДО[2,1-a]ИЗОХИНОЛИН-3',1''-ЦИКЛОГЕПТАН]-2',4'-ДИОНА

Взаимодействием реактива Реформатского, полученного из метилового эфира 1-бромциклогептанкарбоновой кислоты и цинка, с 5,6-диметокси-3,4-дигидроизохинолином при соотношении реагентов 2:1 получены 7,8-диметокси-4,5-дигидроспиро[азето[2,1-a]изохинолин-1,1'-циклогептан]-2(9bH)-он и 9',10'-диметокси-7',11b'-дигидро-2'H,4'H,6'H-диспиро[циклогептан-1,1'-пиридо[2,1-a]изохинолин-3',1''-циклогептан]-2',4'-дион. Продукты получены разделенным методом дробной кристаллизации. Строение не описанного ранее диспиропродукта установлено спектральными методами и методом рентгеноструктурного анализа. В работе приводится схема образования продуктов, объяснение причин их получения и сравнение изученной реакции с взаимодействием данного дигидроизохинолина с другими карбоциклическими реактивами Реформатского.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ; реакция Реформатского; метил бромциклогептанкарбоксилат; 3,4-дигидроизохинолин

E.A. Nikiforova, N.F. Kirillov, M.V. Dmitriev, T.D. Verbitsaia, D.P. Zverev
Perm State University, Perm, Russia

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 9',10'-DIMETHOXY-7',11b'-DIHYDRO-2'H,4'H,6'H-DISPIRO[CYCLOHEPTANE-1,1'-PYRRIDO[2,1-A]ISOQUINOLINE-3',1''-CYCLOHEPTANE]-2',4'-DIONE

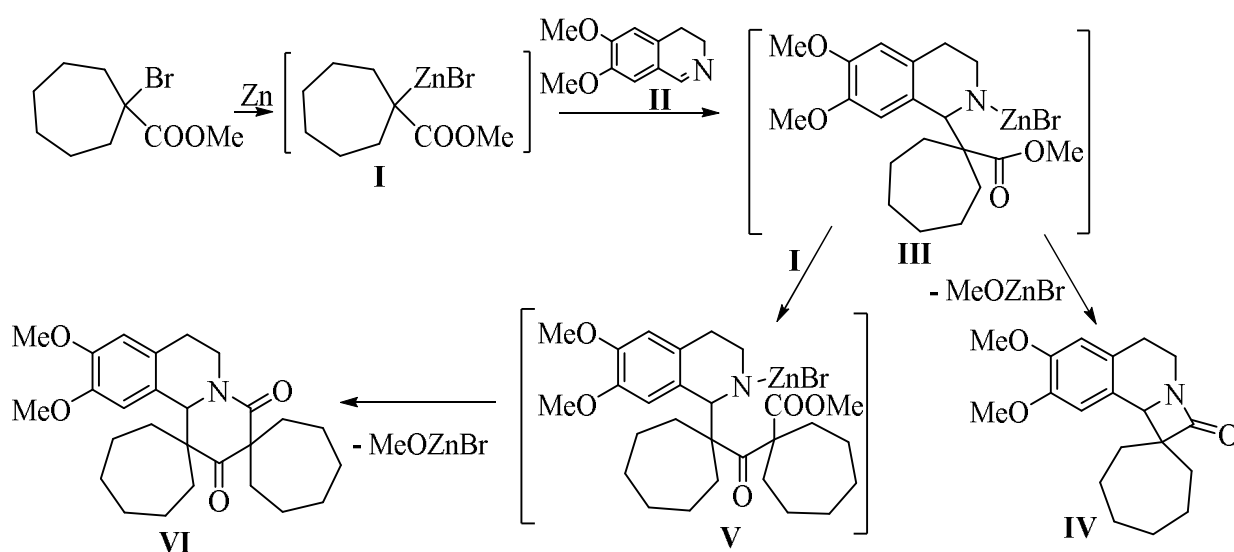
Interaction of Reformatsky reagent obtained from methyl 1-bromocycloheptanecarboxylate and zinc and 5,6-dimethoxy-3,4-dihydroisoquinoline, in ratio 2:1, leads to formation 7,8-dimethoxy-4,5-dihydrospiro[azeto[2,1-a]isoquinoline-1,1'-cycloheptane]-2(9bH)-one and 9',10'-dimethoxy-7',11b'-dihydro-2'H,4'H,6'H-dispiro[cycloheptane-1,1'-pyrido[2,1-a]isoquinolin-3',1''-cycloheptane]-2',4'-dione. Products separated by fractional crystallization. The structure of the previously not described dispiroproduct was established by spectral methods and X-ray diffraction analysis. The paper provides a scheme for the formation of products and an explanation of the reasons for their preparation and a comparison of the reaction studied with the interaction of this dihydroisoquinoline with other carbocyclic Reformatsky reagents.

Keywords: X-ray diffraction analysis; Reformatsky reaction; methyl bromocycloheptane carboxylate; 3,4-dihydroisoquinoline

Ранее было установлено, что карбоциклические реактивы Реформатского взаимодействуют с двойной углерод–углеродной связью 5,6-диметокси-3,4-дигидроизохинолина с образованием 7,8-диметокси-4,5-дигидроспиро[азето[2,1-*a*]изохинолин-1,1'-циклоалкан]-2(9*bH*)-онов (алкан = пентан, гексан или гептан) [1].

Нами было установлено, что при проведении взаимодействия 5,6-диметокси-

3,4-дигидроизохинолина **II** с реактивом Реформатского **I**, полученным из метилового эфира 1-бромциклопептанкарбоновой кислоты и цинка, в соотношении 1:2, наряду с 7,8-диметокси-4,5-дигидроспиро[азето[2,1-*a*]изохинолин-1,1'-циклопептан]-2(9*bH*)-оном **IV** образуется 9',10'-диметокси-7',11*b'*-дигидро-2'*H*,4'*H*,6'*H*-диспиро[циклопептан-1,1'-пиридо[2,1-*a*]изохинолин-3',1''-циклопептан]-2',4'-дион **VI**:



Подобный продукт был получен при взаимодействии дигидроизохинолина **II** с реактивом Реформатского, полученным из метилового эфира 1-бромциклобутан-карбоновой кислоты и цинка [1]. Образование соединения **VI** связано, вероятно, с затруднением протекания циклизации интермедиата **III** с получением продукта **IV** из-за объемного циклогептанового фрагмента. Вследствие этого происходит атака второй молекулы реагента **I** с образованием интермедиата **V**, который в результате циклизации с выделением бромцинкметилата и дает продукт **VI**.

При проведении реакции дигидроизохинолина **II** с метиловыми эфирами 1-бромциклопентан- и 1-бромциклогексанкарбоновых кислот в аналогичных условиях продукты, подобные соединению **VI** не образуются.

Строение соединения **VI** доказано спектральными данными и данными рентгеноструктурного анализа.

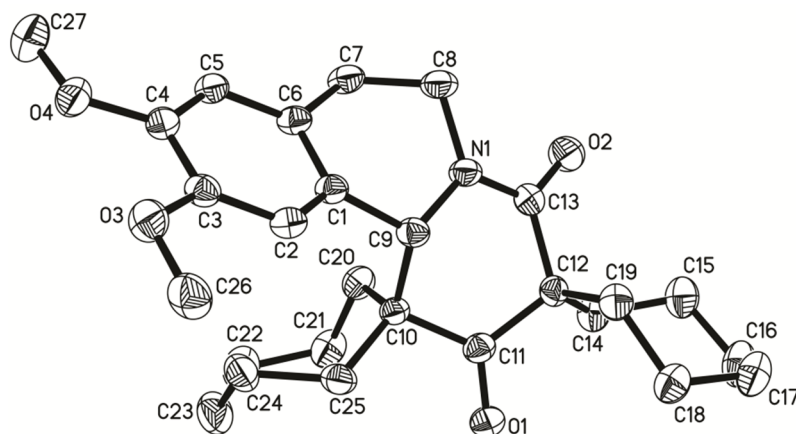


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения VI по данным РСА в тепловых эллипсоидах 30 % вероятности. Атомы водорода не приводятся для облегчения восприятия структуры в целом

Соединение VI кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе $P-1$ триклинной сингонии (рис. 1.). Согласно анализу геометрии молекулы с помощью программы Mercury Mogul Geometry Check [2], длины связей и валентные углы близки к стандартным. Циклогептановые фрагменты находятся в конформации несколько искаженного кресла. Оба гетероцикла принимают конформацию *искаженная ванна*. Атомы дигидропиридинового цикла C^1 , C^9 , N^1 и C^8 лежат в одной плоскости, атомы C^6 и C^7 отклонены от этой плоскости на 0.61 и 0.97 Å соответственно. В пиперидиноновом цикле атомы C^{10} и C^{11} выходят из плоскости $C^9N^1C^{13}C^{12}$ на 1.12 и 0.71 Å соответственно. Специфические укороченные контакты в кристалле отсутствуют.

Для рентгеноструктурного анализа использован обломок бесцветного кристалла размером 0.34×0.26×0.10 мм. Кристалл триклинный, пространственная группа $P-1$, $a = 9.5506(18)$, $b = 10.4609(19)$, $c = 11.985(2)$ Å, $\alpha = 77.661(15)$, $\beta = 87.886(15)$, $\gamma = 87.784(15)^\circ$, $V = 1168.4(4)$ Å³, $C_{27}H_{37}NO_4$, $M = 439.57$, $d(\text{выч.}) =$

1.249 г/см³, $\mu = 0.083$ мм⁻¹, $Z = 2$. Набор экспериментальных отражений получен на монокристалльном дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором по стандартной методике (MoK α -излучение, T 295(2) К, ω -сканирование с шагом 1°). Поглощение учтено эмпирически с использованием алгоритма SCALE3 ABSPACK [3]. Всего измерено 9759 отражений, из них независимых 5433, 2960 отражений с $I > 2\sigma(I)$. Полнота сбора данных для $\theta < 26.00^\circ$ 99.7 %. Структура расшифрована с помощью программы SHELXS [4] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL [5] с графическим интерфейсом OLEX2 [6]. Атомы водорода включены в уточнение в модели *наездника* в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами. Окончательные параметры уточнения: $R_1 = 0.0629$ [для отражений с $I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.1800$ (для всех отражений, $R_{\text{int}} = 0.0576$), $S = 0.991$. Максимальный и минимальный пики остаточной электронной плотности 0.188 и –

0.183 \AA^{-3} . Результаты PCA зарегистрированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номером CCDC 1967859 и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Экспериментальная часть

Методика синтеза соединений IV и VI. К смеси 4 г измельченного в мелкую стружку цинка, каталитического количества сулемы, 20 мл безводного толуола и 2 мл ГМФТА, добавляли по каплям раствор 45 ммоль (10,58 г) метил 1-бромциклогептанкарбоксилата и 20 ммоль (3,82 г) соединения II в 10 мл безводного толуола, кипятили 3 ч, охлаждали, сливали с избытка цинка, гидролизovali 5 %-ной уксусной кислотой. Органический слой отделяли, из водного слоя продукты реакции дважды экстрагировали толуолом. После высушивания экстракта безводным сульфатом натрия растворители отгоняли. Соединения IV и VI разделяли дробной кристаллизацией из этилацетата. Выход: соединение IV: 1.77 г (28 %), т.пл. 99–100° С [1], соединение VI 3.60 г (41 %), т.пл. 164–165° С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1710, 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.90–2.36 м [24H, 2(CH₂)₆], 2.40–2.45 м, 2.59–2.70 м (2H, C⁷H₂), 2.83–2.87 м, 4.99–5.03 м (2H, C⁶H₂), 3.84 с (3H, MeO), 3.90 с (3H, MeO), 4.78 с (1H, C^{11b}H), 6.69 с (1H, H_{аром.}), 6.76 с (1H, H_{аром.}). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.71, 23.38, 23.81, 24.99, 28.40, 29.49, 30.59, 30.63, 31.07, 31.32, 31.42, 34.84, 35.31, 56.22, 56.80 (C⁷, 2 C_{циклогептан}), 39.72 (C⁶), 55.67 (MeO), 55.91 (MeO), 60.94 (C^{11b}), 111.38, 113.06, 122.61, 131.32, 147.04, 148.36 (C^{Ar}), 173.58, (CO), 212.94 (CO). Найдено, %: С 73.96; Н 8.65; N 3.27. C₂₇H₃₇NO₄. Вычислено, %: С 73.77; Н 8.48; N 3.19.

Работа выполнена при финансовой поддержке

Правительства Пермского края.

Библиографический список

1. Nikiforova, E.A., Kirillov, N. F., Melekhin,

V.S., Slepukhin, P.A. Reaction of methyl bromocycloalkanecarboxylates with zinc and dihydroisoquinoline derivative // *Mendeleev Communication*. 2019. Vol. 29, iss. 3. P. 393–394.

2. Macrae, C.F.; Bruno, I.J.; Chisholm, J.A.; et al. Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures // *Journal of Applied Crystallography*. 2008. Vol. 41. P. 466–470.
3. *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
4. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A*. 2008. A64. P. 112–122.
5. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallographica Section C*. 2015. C71. P. 3–8.
6. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 339–341.

References

1. Nikiforova, E.A., Kirillov, N. F., Melekhin, V.S., Slepukhin, P.A. (2019) "Reaction of methyl bromocycloalkanecarboxylates with zinc and dihydroisoquinoline derivative", *Mendeleev Communication*. Vol. 29, iss. 3, pp. 393–394.
2. Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008), "Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures", *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 41, pp. 466–470.
3. *CrysAlisPro*, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171.NET).
4. Sheldrick G.M. (2008), "A short history of SHELX", *Acta Crystallographica Section A*. A64, pp. 112–122.
5. Sheldrick G.M. (2015), "Crystal structure refinement with SHELXL", *Acta Crystallographica Section C*. C71, pp 3–8.
6. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. (2009), "OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program", *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 42, pp. 339–341.

Об авторах

Никифорова Елена Александровна,
кандидат химических наук, доцент
кафедры органической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Кириллов Николай Федорович,
кандидат химических наук, профессор
кафедры органической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
kirillov@psu.ru

Дмитриев Максим Викторович,
кандидат химических наук, доцент
кафедры органической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Вербицкая Татьяна Дмитриевна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Зверев Дмитрий Павлович,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Nikiforova Elena Alexandrovna,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.

Kirillov Nikolay Fedorovich,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
kirillov@psu.ru

Dmitriev Maksim Viktorovich,
candidate of chemistry, associate professor of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.

Verbitskaya Tatyana Dmitrievna,
student
614990, Perm State University, 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.

Zverev Dmitrij Pavlovich,
student
614990, Perm State University, 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Никифорова Е.А., Кириллов Н.Ф., Дмитриев М.В., Вербицкая Т.Д., Зверев Д.П. Синтез и строение 9',10'-диметокси-7',11b'-дигидро-2'H,4'H,6'H-диспиро[циклогептан-1,1'-пиридо[2,1-A]изохинолин-3',1''-циклогептан]-2',4'-диона // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 391–395. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-391-395.

Nikiforova E.A., Kirillov N.F., Dmitriev M.V., Verbitskaia T.D., Zverev D.P. *Sintez i stroenie 9',10'-dimetoksi-7',11b'-digidro-2'H,4'H,6'H-dispiro[tsiklogeptan-1,1'-pirido[2,1-a]izo-khinolin-3',1''-tsiklogeptan]-2',4'-diona* [Synthesis and structure of 9',10'-dimethoxy-7',11B'-dihydro-2'H,4'H,6'H-dispiro[cycloheptane-1,1'-pyrriido[2,1-A]isoquinoline-3',1''-cycloheptane]-2',4'-dione] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 391–395 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-391-395.

УДК 547.873

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-396-406

А.В. Рыбакова, Д.Г. Ким, М.В. Морозова, А.В. Герасенко

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

**СИНТЕЗ 3-АЛКЕНИЛ(ПРОПАРГИЛ)СУЛЬФАНИЛ-5,6-ДИФЕНИЛ-1,2,4-ТРИАЗИНОВ И ИХ
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Взаимодействием 5,6-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-3-тиона с алкилгалогенидами синтезирован ряд 3-алкенил(пропаргил)сульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазинов, строение которых исследовано методами ЯМР ^1H , ^{13}C - и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: 5,6-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-3-тион; 5,6-дифенил-3-алкенилсульфанил-1,2,4-триазин; 5,6-дифенил-3-пропаргил-1,2,4-триазин; алкилирование; масс-спектрометрия; ЯМР

A.V. Rybakova, D.G. Kim, M.V. Morozova A.V. Gerasenko

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

**SYNTHESIS OF 3-ALKENIL (PROPARGYL) SULFANIL-5,6-DIPHENYL-1,2,4-TRIAZINES AND
THEIR INVESTIGATION BY NMR AND MASS SPECTROMETRY**

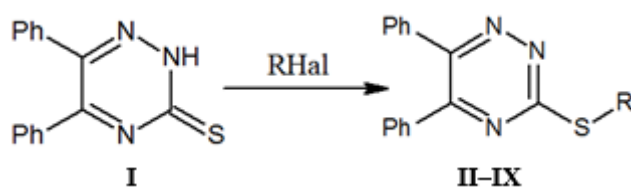
By the reaction of 5,6-diphenyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazin-3-thione with alkylhalides, a series of 3-alkenyl(propargyl)sulfanyl-5,6-diphenyl-1,2,4-triazines was synthesized, their structure was studied by ^1H , ^{13}C NMR and mass spectrometry.

Keywords: 5,6-diphenyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazin-3-thion; 5,6-diphenyl-3-alkenylsulfanyl-1,2,4-triazine; 5,6-diphenyl-3-propargyl-1,2,4-triazine; alkylation; mass spectrometry; NMR

Известно, что производные 5,6-дифенил-1,2,4-триазинов обладают противомикробным [1] и противовирусным действием [2]. У производных 3-(1,2,3-триазол)метилсульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазинов была обнаружена активность против раковых клеток [3]. 2-((5,6-Дифенил-1,2,4-триазин-3-ил)сульфанил)-*N*-арилацетамид проявляет ингибирующее действие на α -гликозиды, что делает его перспективным противодиабетическим средством [4]. *S*-Алкильные производные 5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-тионов обладают нейропротекторным действием [5], а производные 1-арил-3-(3,4-дифенил-1,2,4-триазин-6-илсульфанил-ацетил)мочевины проявляют ингибирующее действие по отношению к ацетилхолинэстеразе [6]. У 5,6-диарил-1,2,4-триазин-3-тионов и его производных обнаружена противосудорожная активность [7].

В литературе [5, 8–11] имеются данные о синтезе некоторых *S*-алкильных производных 5,6-дифенил-1,2,4-триазинов, но *S*-алкильные производные практически не исследованы.

В настоящей работе нами изучено алкилирование 5,6-дифенил-1,2,4-триазин-3-тиона (I) 3-бромпропеном, 2-метил-3-хлорпропеном, 2,3-дибромпропеном, 3-бромпропином, 4-бромбутеном, 1-бром-3-метилбутеном, циннамилхлоридом и бензилхлоридом в различных условиях. При этом синтезированы 3-аллилсульфанил- (II), 3-(2-метилпропен-2-ил)сульфанил- (III), 3-(2-бромпропен-1-ил)сульфанил- (IV), 3-пропаргилсульфанил- (V), 3-бутенилсульфанил- (VI), 3-пренилсульфанил- (VII), 3-циннамилсульфанил- (VIII) и 3-бензилсульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазины (IX) (схема 1).



II: R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2$;

VI: R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;

III: R = $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$;

VII: R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

IV: R = $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$;

VIII: R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$

V: R = $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$;

IX: R = $-\text{CH}_2-\text{Ph}$

Схема 1

Соединения II–IV, VI–IX не описаны в литературе, а соединение V синтезировано ранее взаимодействием триазинтиона I с 3-бромпропином в ацетоне в присутствии триэтиламина [3], в ацетоне в присутствии гид-

роксида натрия [12], а также в метаноле в присутствии триэтиламина [13].

Соединения II–V были получены нами в ацетонитриле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре (способ А). Аллил-

сульфид **II** также был получен взаимодействием триазинтиона **I** с 3-бромпропеном в ДМФА в присутствии карбоната калия при комнатной температуре (способ В). Для аллилсульфида **II** и пропаргилсульфида **V** нами также был использован метод однореакторного синтеза (способ С). Суть данного метода заключается в том, что смесь бензила с тиосемикарбазидом в 2 н растворе NaOH перемешивают при комнатной температуре в течение 5 ч. Далее добавляют аллил(пропаргил)бромид (3-бромпропен или 3-бромпропин, соответственно) и межфазный катализатор, хлорид триэтилбензиламмония (ТЭБАХ). Выход сульфидов **II** и **V** 42 и 69 % соответственно. Преимущество данного метода заключается в том, что для синтеза сульфидов не требуется выделение триазинтиона **I**.

Высокий выход аллилсульфида **II** (69 %), метилаллилсульфида **III** (89 %) и пропаргилсульфида **V** (70 %) нам удалось получить при алкилировании триазинтиона **I** в системе EtOH/KOH при комнатной температуре (способ D). Этот способ был выбран нами для получения соединений **VI–IX**.

Интересно, что в случае алкилирования по способу D триазинтиона **I** *транс*-1,4-дибромбутеном-2 помимо продукта алкилирования (3-(4-бромбутен-1-ил)сульфанил-5,6-дифенил- (**X**)) образуется также продукт сшивки, 3,3'-[(2*E*)-бут-2-ен-1,4-диилдисульфандиил]-бис(5,6-дифенил-1,2,4-триазин (**XI**)) (схема 2). По данным спектров ЯМР ^1H соотношение соединений **X**:**XI** составляет 1:5.

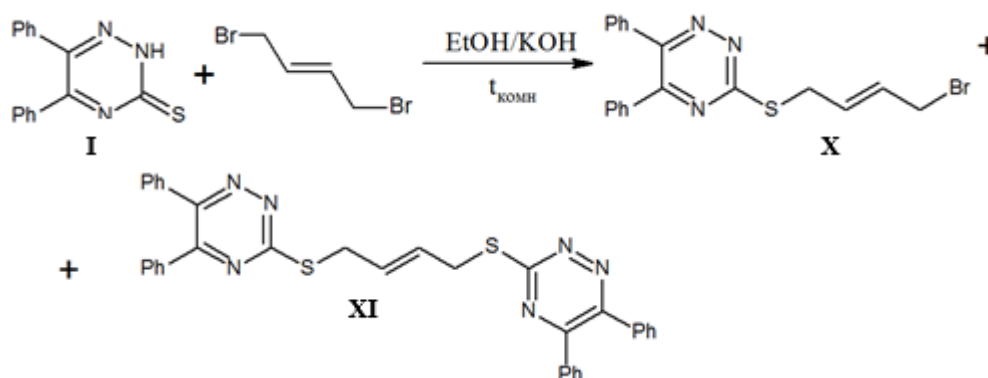


Схема 2

Строение синтезированных соединений подтверждается данными спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C (таблица), а также хромато-масс-спектрометрии.

Данные ЯМР ^1H и масс-спектрометрии (ионизация электроспреем) для соединения **I** и 3-этилсульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазина представлены в работе [11].

В спектрах ЯМР ^1H соединений **II–XI** сигнал протонов SCH_2 -группы проявляется в области 3.36–4.59 м.д. Удлинение углеводородного радикала в бутенилсульфиде **VI** приводит к усложнению мультиплетности сигнала протонов SCH_2 -группы и к его смещению в спектре ЯМР ^1H на 0.65 м.д. в сторону сильного поля по сравнению с аллилсульфидом **II**. В

бензилсульфиде **IX** смещение аналогичного сигнала в спектре ЯМР ^1H на 0.58 м.д. в сторону слабого поля по сравнению со спектром аллилсульфида **II** обусловлено влиянием фенильного заместителя ($1\text{-C}_6\text{H}_5$). Наличие в соединениях **IV** и **VIII** таких групп, как бром и $-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$, соответственно, проявляющих электроно-акцепторные свойства, приводит к смещению сигнала протонов SCH_2 -группы спектра ЯМР ^1H в сторону слабого поля на 0.20–0.47 м.д по сравнению с аллилсульфидом **II**. Следует отметить, что наличие электроно-донорных метильных групп в соединениях **III** и **VII** не приводит к смещению сигнала протонов SCH_2 -группы.

Сигнал протонов SCH_2 -группы в спектрах соединений **III**, **IV**, и **IX** наблюдается в виде синглета. Более сложный сигнал – дублет – наблюдается в спектрах ЯМР ^1H соединений **II**, **V**, **VII**, **VIII**, **X** и **XI**, что обусловлено взаимодействием этих протонов с протоном соседней $-\text{CH}=\text{}$ группы, а в случае пропаргилсульфида **V** – дальними спин-спиновыми взаимодействиями с протоном $\equiv\text{CH}$ группы. Данный сигнал имеет форму триплета в случае соединения **VI**, что вызвано спин-спиновыми взаимодействиями протонов SCH_2 -группы с протонами соседней $-\text{CH}_2$ -группы.

Теоретически в спектрах ЯМР ^1H алкенилсульфидов **II** и **VI** протон группы $-\text{CH}=\text{}$ за счет дальних спин-спиновых взаимодействий этого протона с протонами двух соседних атомов углерода ($=\text{CH}_2$ и SCH_2) должен образовывать дублет дублетов триплетов – сигнал, состоящий из 12 полос. В случае бутенилсульфида **VI** дублет дублетов триплетов, соответствующий сигналу протона группы $-\text{CH}=\text{}$, наблюдается при 5.91 м.д. Для аллилсульфида

II происходит наложение крайней и средней полос двух триплетов, при этом мультиплет наблюдается при 5.49–6.51 м.д. В случае соединений **VII**, **VIII** и **X** мультиплеты протона группы $-\text{CH}=\text{}$ наблюдаются при 5.49–6.51 м.д. Следует отметить, что в случае соединений **VII** смещение данного мультиплета в сторону сильного поля на 0.50 м.д. по сравнению с аллилсульфидом **II** объясняется влиянием электронодонорных метильных групп. Наличие фенильного кольца при двойной связи в циннамилсульфиде **VIII** приводит к смещению мультиплета протона группы $-\text{CH}=\text{}$ в слабое поле на 0.44 м.д. по сравнению с аллилсульфидом **II**, в то время как присутствие CH_2Br -группы в структуре **X** не вызывает существенного смещения данного сигнала в его спектре ЯМР ^1H .

Протоны $=\text{CH}_2$ -группы являются неэквивалентными и образуют отдельные мультиплеты в спектрах ЯМР ^1H соединений **II–IV** и **VI** в области 5.12–6.14 м.д. и 4.92–5.61 м.д.

Ароматические протоны фенильных заместителей в 5-м и 6-м положениях триазинового цикла в спектрах ЯМР ^1H соединений **II–XI** образуют сложный мультиплет в области 7.22–7.60 м.д. В случае циннамилсульфида **VIII** и бензилсульфида **IX** на сигнал данных протонов также накладывается сигнал ароматических протонов циннамильной и бензильной групп соответственно.

Соединения **II–V**, **VI–VIII**, были исследованы нами методом ЯМР ^{13}C .

Самым слабопольным сигналом во всех случаях является сигнал атома С-3 триазинового кольца, что обусловлено влиянием соседних атомов азота. Данный сигнал проявляется при 168.55–171.06 м.д. во всех случаях. Сиг-

налы атома С-5 триазинового цикла проявляются в области ≈ 155 м.д. для всех соединений, а сигнал атома С-6 находится в более сильном поле при 153.75–154.35 м.д. Самым сильно-польным сигналом является сигнал атома С-1', находящийся при 32.60–40.13 м.д. Исключение составляет сигнал С-1' соединения **V**, проявляющийся при 18,66 м.д. Вероятно, это связано с экранированным влиянием парамагнитных токов тройной связи. Стоит отметить, что для соединения **V** сигнал атома С-3' также находится в более сильном поле (73.61 м.д.), чем в остальных соединениях (114.36–135.28

м.д.). Сигналы фенильных колец расположены в области 126.48–136.66 м.д.

Соединения **I–III**, **V–IX** были изучены нами методом хромато-масс-спектрометрии. В масс-спектрах всех соединений наблюдается характерный пик иона с m/z 178, соответствующего дифенилацетилену. Образование данного иона происходит при отщеплении молекул азота и алкилтиоцианата RSCN (схема 3). В случае пренилсульфида **VII** интенсивность данного пика составляет 10 %, а в случае других соединений – 100 %.

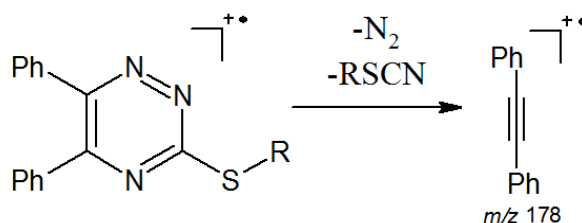


Схема 3

В случае соединений, содержащих аллильный заместитель при атоме серы (**II**, **III**, **VII**, **VIII**) наблюдается отщепление радикала $\cdot\text{SH}$ с

последующей циклизацией, как показано на схеме 4.

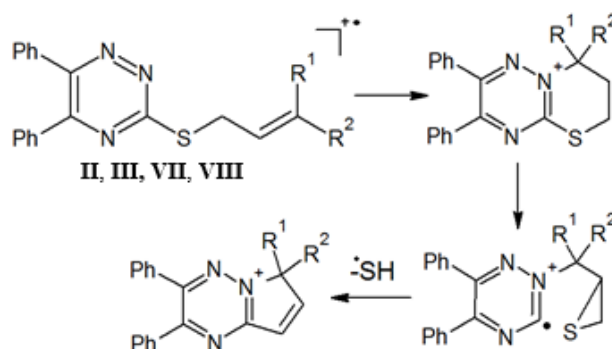


Схема 4

Для соединения **VIII** наблюдается отщепление концевой фенильной группы с образо-

ванием катиона тиазинотриазиния, как показано на схеме 5.

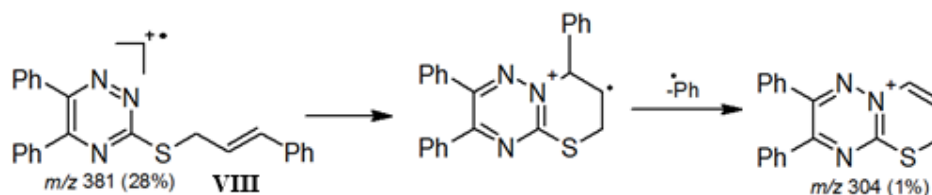


Схема 5

Помимо дифенилацетилена при фрагментации соединения **IX** происходит образование бензил-катиона, который изомеризуется в тро-

пилий-катион, о чем свидетельствует появление в спектре соответствующего пика с m/z 91 (15 %) (схема 6).

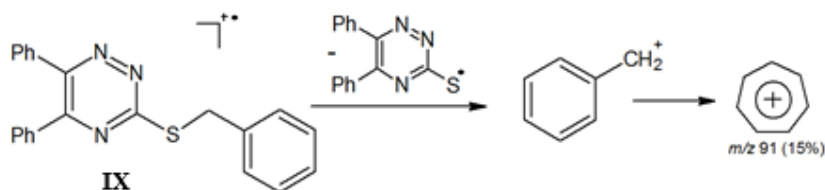
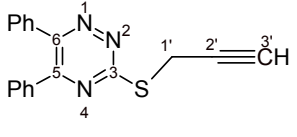
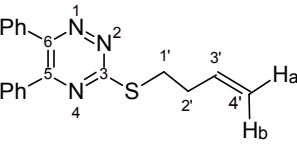
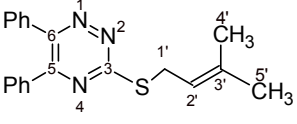
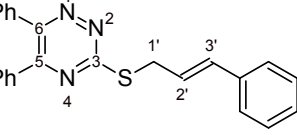
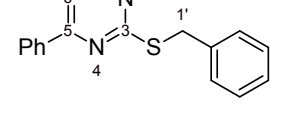
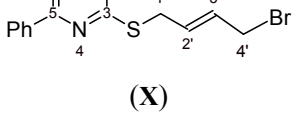
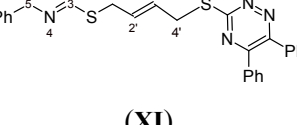


Схема 6

Спектральные данные представлены в таблице

Соединение	Данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C (растворитель DMSO-d_6)
<p style="text-align: center;">(II)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 4.01 (2H, д., $^3J=6.7$, SCH₂); 5.18 (1H, д., $^2J=10.0$, =CH_aH_b); 5.36 – 5.43 (1H, м., =CH_aH_b); 5.99 – 6.11 (1H, м., -CH=); 7.35 – 7.52 (10H, м., -C₆H₅)</p> <p>ЯМР ^{13}C (125.76 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д.: 32.60 (C-1'); 118.44 (C-3'); 128.31 (<i>o</i>-C_{Ph-6}); 128.37 (<i>o</i>-C_{Ph-5}); 129.17 (<i>n</i>-C_{Ph-6}); 129.21 (<i>n</i>-C_{Ph-5}); 129.57 (<i>m</i>-C_{Ph-6}); 130.71 (<i>m</i>-C_{Ph-5}); 133.16 (C-2'); 134.93 (<i>u</i>-C_{Ph-6}); 135.15 (<i>u</i>-C_{Ph-5}); 153.95 (C-6); 155.40 (C-5); 169.39 (C-3)</p>
<p style="text-align: center;">(III)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 1.86 (3H, с., CH₃); 4.03 (2H, с., SCH₂); 4.92 – 4.93 (1H, м., =CH_aH_b); 5.12 – 5.13 (1H, м., =CH_aH_b); 7.32 – 7.52 (10H, м., -C₆H₅)</p> <p>ЯМР ^{13}C (125.76 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д.: 21.22 (-CH₃); 36.52 (C-1'); 114.36 (C-3'); 128.31 (<i>o</i>-C_{Ph-6}); 128.35 (<i>o</i>-C_{Ph-5}); 129.19 (<i>n</i>-C_{Ph-6}); 129.21 (<i>n</i>-C_{Ph-5}); 129.58 (<i>m</i>-C_{Ph-6}); 130.72 (<i>m</i>-C_{Ph-5}); 134.93 (<i>u</i>-C_{Ph-6}); 135.15 (<i>u</i>-C_{Ph-5}); 140.19 (C-2'); 153.95 (C-6); 155.34 (C-5); 169.61 (C-3)</p>
<p style="text-align: center;">(IV)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 4.42 (2H, с., SCH₂); 5.61 (1H, д., $^2J = 1.7$, =CH_aH_b); 6.14 (1H, с., =CH_aH_b); 7.26 – 7.56 (10H, м., -C₆H₅)</p> <p>ЯМР ^{13}C (125.76 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д.: 40,13 (C-1'); 118,30 (C-3'); 128.52 (<i>o</i>-C_{Ph-6}); 128.63 (<i>o</i>-C_{Ph-5}); 129.34 (<i>n</i>-C_{Ph-6}); 129.54 (<i>n</i>-C_{Ph-5}); 129.85 (<i>m</i>-C_{Ph-6}); 131.05 (<i>m</i>-C_{Ph-5}); 134.98 (<i>u</i>-C_{Ph-6}); 135.06 (<i>u</i>-C_{Ph-5}); 133.10 (C-2'); 154.22 (C-6); 155.75 (C-5); 169.16 (C-3)</p>

 <p style="text-align: center;">(V)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 3.23 (1H, т., $^4J = 2.6$, C\equivH); 4.17 (2H, д., $^4J = 2.6$, SCH$_2$); 7.37-7.54 (10H, м., -C$_6$H$_5$)</p> <p>ЯМР ^{13}C (125.76 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д.: 18.66 (C-1\square); 73.60 (C-3\square); 79.82 (C-2\square); 128.38 (o-C$_{\text{Ph-6}}$); 128.45 (o-C$_{\text{Ph-5}}$); 129.27 (n-C$_{\text{Ph-6}}$); 129.36 (n-C$_{\text{Ph-5}}$); 129.74 (m-C$_{\text{Ph-6}}$); 130.89 (m-C$_{\text{Ph-5}}$); 134.84 (u-C$_{\text{Ph-6}}$); 135.12 (u-C$_{\text{Ph-5}}$); 154.34 (C-6); 155.66 (C-5); 168.55 (C-3)</p>
 <p style="text-align: center;">(VI)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 2.57 (2H, к., $^3J = 7.0$, -CH$_2$-); 3.36 (2H, т., $^3J = 7.3$, SCH$_2$); 5.10 – 5.13 (1H, м., =CH$_a$ H$_b$); 5.16 – 5.21 (1H, м., =CH$_a$ H$_b$); 5.91 (1H, д.д.т., $^3J = 17.1$, 10.2, 6.6, -CH=); 7.32 – 7.50 (10H, м., -C$_6$H$_5$)</p> <p>ЯМР ^{13}C (125.76 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д.: 30.15 (C-2\square); 33.40 (C-1\square); 116.71 (C-4\square); 128.50 (o-C$_{\text{Ph-6}}$); 128.60 (o-C$_{\text{Ph-5}}$); 129.36 (n-C$_{\text{Ph-6}}$); 129.40 (n-C$_{\text{Ph-5}}$); 129.82 (m-C$_{\text{Ph-6}}$); 130.88 (m-C$_{\text{Ph-5}}$); 135.23 (u-C$_{\text{Ph-6}}$); 135.35 (u-C$_{\text{Ph-5}}$); 136.17 (C-3\square); 153.75 (C-6); 155.44 (C-5); 170.77 (C-3)</p>
 <p style="text-align: center;">(VII)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 1.79 (3H, с., -CH$_3$); 1.80 (3H, с., -CH$_3$); 4.03 (2H, д., $^3J = 7.8$, SCH$_2$); 5.49 – 5.53 (1H, м., -CH=); 7.28 – 7.57 (10H, м., -C$_6$H$_5$)</p> <p>ЯМР ^{13}C (125.76 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д.: 18.06 (C-5\square); 25.79 (C-4\square); 29.73 (C-1\square); 118.24 (C-2\square); 128.45 (o-C$_{\text{Ph-6}}$); 128.58 (o-C$_{\text{Ph-5}}$); 129.34 (n-C$_{\text{Ph-6}}$); 129.37 (n-C$_{\text{Ph-5}}$); 129.84 (m-C$_{\text{Ph-6}}$); 130.80 (m-C$_{\text{Ph-5}}$); 135.40 (u-C$_{\text{Ph-6}}$); 135.41 (u-C$_{\text{Ph-5}}$); 137.71 (C-3\square); 153.67 (C-6); 155.42 (C-5); 171.06 (C-3)</p>
 <p style="text-align: center;">(VIII)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 4.21 (2H, д., $^3J = 7.3$, SCH$_2$); 6.43 – 6.51 (1H, м., -CH=); 6.77 (1H, д., $^3J = 7.3$, =CH(C$_6$H$_5$)); 7.24 – 7.60 (15H, м., -C$_6$H$_5$)</p> <p>ЯМР ^{13}C (125.76 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д.: 33.45 (C-1\square); 124.17 (C-3\square); 126.48 (o-C$_{\text{Ph-3}\square}$); 127.76 (o-C$_{\text{Ph-6}}$); 128.44 (o-C$_{\text{Ph-5}}$); 128.53 (n-C$_{\text{Ph-3}\square}$); 128.60 (n-C$_{\text{Ph-6}}$); 128.62 (n-C$_{\text{Ph-5}}$); 129.42 (m-C$_{\text{Ph-6}}$); 129.87 (m-C$_{\text{Ph-5}}$); 130.90 (m-C$_{\text{Ph-3}\square}$); 133.83 (u-C$_{\text{Ph-3}\square}$); 135.32 (u-C$_{\text{Ph-6}}$); 135.33 (u-C$_{\text{Ph-5}}$); 136.66 (C-3\square); 153.95 (C-6); 155.61 (C-5); 170.34 (C-3)</p>
 <p style="text-align: center;">(IX)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 4.59 (2H, с., SCH$_2$); 7.22-7.55 (15H, м., -C$_6$H$_5$)</p> <p>ЯМР ^{13}C (125.76 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д.: 35.12 (C-1\square); 126.94 (o-C$_{\text{Ph-1}\square}$); 127.44 (o-C$_{\text{Ph-6}}$); 128.37 (o-C$_{\text{Ph-5}}$); 128.57 (n-C$_{\text{Ph-3}\square}$); 128.98 (n-C$_{\text{Ph-6}}$); 129.20 (n-C$_{\text{Ph-5}}$); 129.37 (m-C$_{\text{Ph-6}}$); 129.82 (m-C$_{\text{Ph-5}}$); 130.82 (m-C$_{\text{Ph-3}\square}$); 135.19 (u-C$_{\text{Ph-1}\square}$); 135.25 (u-C$_{\text{Ph-6}}$); 135.50 (u-C$_{\text{Ph-5}}$); 153.96 (C-6); 155.56 (C-5); 170.34 (C-3)</p>
 <p style="text-align: center;">(X)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 4.03 (2H, д., $^3J = 5.7$, SCH$_2$); 4.14 (2H, д., $^3J = 6.3$, CH$_2$Br); 5.99 – 6.03 (1H, м., -CH=); 6.05 – 6.08 (1H, м., -CH=); 7.32 – 7.47 (10H, м., -C$_6$H$_5$)</p>
 <p style="text-align: center;">(XI)</p>	<p>ЯМР ^1H (500.13 МГц, DMSO-d_6) δ, м.д. (J, Гц): 3.97 (4H, д., $^3J = 5.5$, SCH$_2$); 6.02 – 6.04 (2H, м., -CH=); 7.32 – 7.47 (40H, м., -C$_6$H$_5$)</p>

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометрах Bruker DRX-400 (рабочая частота 400 (^1H) МГц) и AVANCE-500 (рабочая частота 500 (^1H) и 126 (^{13}C) МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС (для ядер ^1H) и сигнал растворителя (для ядер ^{13}C , 39,5 м.д.).

Масс-спектры соединений снимали на приборе «GCMS SHIMADZU-QP2010 Ultra» в режиме электронной ионизации ЭИ (70 эВ).

Бензил (1,2-дифенилэтан-1,2-дион) получали из бензоина (2-гидрокси-1,2-дифенилэтанона) по известной методике [14] с выходом 95 %.

5,6-Дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-3-тион (I). К раствору 0,561 г (4,40 ммоль) солянокислого тиосемикарбазида в 60 мл 2 н. раствора гидроксида калия добавляли 0,921 г (4,40 ммоль) бензила. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч. Через 24 ч выделяли соединение **I** путем нейтрализации смеси ледяной уксусной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили. $T_{\text{пл}} = 205\text{--}207$ °C/разл., лит. [15] $T_{\text{пл}} = 212\text{--}214$ °C. Выход: 90 %.

Взаимодействие 5,6-дифенил-2,3-дигидро-1,2,4-триазин-3-тиона с алкилгалогенидами (общая методика). *Способ А.* К раствору 0,106 г (0,400 ммоль) триазина **I** в 20 мл ацетонитрила при нагревании прибавляли 1,00 ммоль алкен(алкин)илирующего агента и 1,5 мл триэтиламина. Раствор перемешивали в течение 4 ч, отгоняли растворитель, экстрагировали образовавшийся продукт хлороформом. *Способ В.* К смеси 0,265 г (1,00 ммоль) триазина **I** и 0,138 г (1,00 ммоль) карбоната калия добавляли 20 мл ДМФА, 1,00 ммоль 3-бромпропена. Реакционную смесь перемешивали

в течение 4 ч, через 24 ч добавляли 50 мл насыщенного раствора хлорида кальция, декантировали. *Способ С.* К раствору 0,561 г (4,4 ммоль) солянокислого тиосемикарбазида в 30 мл воды добавляли 0,921 г (4,4 ммоль) дибензоила и 0,246 г (4,40 ммоль) гидроксида калия. Раствор перемешивали 5 ч, добавляли 4,40 ммоль алкен(алкин)илирующего агента и 30 мг хлорида бензилтриэтиламмония. Раствор перемешивали 4 ч, через 24 ч экстрагировали образовавшийся продукт хлороформом. *Способ D.* К 0,265 г (1,00 ммоль) триазина **I** добавляли 30 мл этилового спирта и 0,056 г (1,00 ммоль) гидроксида калия. Смесь перемешивали 30 мин, добавляли 1,00 ммоль алкен(алкин)илирующего агента и перемешивали раствор в течение 4 ч. Через 24 ч проводили экстракцию хлороформом.

3-Аллилсульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (II). *Способ А.* Выход: 55 %, масло. MS (70 eV, EI), m/z (%): M^+ 305 (7), 290 (37), 272 (6), 178 (100). *Способ В.* Выход: 38 %. *Способ С.* Выход: 42 %. *Способ D.* Выход: (69 %).

3-(2-Метилпропен-2-ил)сульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (III). *Способ А.* Выход: 43 %, масло. MS, m/z (%): M^+ 319 (4), 304 (39), 178 (100). *Способ D.* Выход: 89 %.

3-(2-Бромпропен-1-ил)сульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (IV). *Способ А.* Синтезирован из 0,357 г (1,35 ммоль) триазина **I** и 0,140 мл (1,35 ммоль) 2,3-дибромпропена-1. Выход: 78 %, масло. *Способ D.* Выход: 97 %.

3-Пропаргилсульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (V). *Способ А.* Синтезирован из 1,049 г (3,96 ммоль) триазина **I** и 0,360 мл (3,96 ммоль) 3-бромпропина. Выход: 60 %, $T_{\text{пл}} = 98\text{--}100$ °C, лит. [12] 97–99 °C. MS, m/z (%): M^+ 303

(5), 200 (33), 178 (100). *Способ С.* Выход: 69 %.
Способ D. Осадок, полученный после экстракции хлороформом, перекристаллизовывали из изопропилового спирта при -5 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и высушивали. Выход: 70 %.

3-Бутенилсульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (VI). *Способ D.* Выход: 93 %, масло. MS, *m/z* (%): M^+ 291 (100), 178 (7).

3-Пренилсульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазина (VII). *Способ D.* Выход: 65 %, масло. MS, *m/z* (%): M^+ 333 (26), 318 (5), 300 (29), 178 (100).

5,6-Дифенил-3-циннамилсульфанил-1,2,4-триазин (VIII). *Способ D.* Выход: 56 %, масло. MS, *m/z* (%): M^+ 381 (28), 348 (81), 178 (100).

3-Бензилсульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (IX). *Способ D.* Выход: 25 %, масло. MS, *m/z* (%): M^+ 355 (51), 91 (13), 178 (100).

Библиографический список

1. *Abdel-Rahman R. M., Ghareib M.* Synthesis and Biological Activities of Some New 3-Substituted 5,6-Diphenyl-1,2,4-triazines // *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry.* 1987. Vol. 26. P. 496–500.
2. *Tang X., Su S., Chen M., et al.* Novel chalcone derivatives containing a 1,2,4-triazine moiety: design, synthesis, antibacterial and antiviral activities // *RSC Adv.* 2019. Vol. 6. P. 6011.
3. *Fu D.-J., Song J., Hou Y.-H., et al.* Discovery of 5,6-diaryl-1,2,4-triazines hybrids as potential apoptosis inducers // *European Journal of Medicinal Chemistry.* 2017. Vol. 138. P. 1076–1088.
4. *Wang G., Li X., Wang J., et al.* Synthesis, molecular docking and α -glucosidase inhibition of 2-((5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)thio)-N-arylacetamides // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 2017. Vol. 27. P. 1115–1118.
5. *Irannejad H., Amini M., Khodaghali F., et al.* Synthesis and in vitro evaluation of novel 1,2,4-triazine derivatives as neuroprotective agents // *Bioorganic and Medicinal Chemistry.* 2010. Vol. 18. P. 4224–4230.
6. *Gupta A.K., Rastogi A., Hajela K.S.* Synthesis and Acetylcholinesterase Activity of 1-aryl-3-(3,4-diphenyl-1,2,4-triazine-6-ylmercaptoacetyl)ureas // *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry.* 1983. Vol. 22, № 10. P. 1074–1075.
7. *Irannejad H., Naderi N., Emami S., et al.* Microwave-assisted synthesis and anticonvulsant activity of 5,6-bisaryl-1,2,4-triazine-3-thiol derivatives // *Medical Chemistry Research.* 2013. Vol. 23. P. 2503–2514.
8. *Nassar Ibrahim F.* Synthesis and Antitumor Activity of New Substituted Mercapto-1,2,4-Triazine Derivatives, Their Thioglycosides, and Acyclic Thioglycoside Analogs // *J. Heterocyclic Chem.* 2013. Vol. 50. P. 129.
9. *Yazdania M., Yazdani M., Edraki N., et al.* Multi-target inhibitors against Alzheimer disease derived from 3-hydrazinyl 1,2,4-triazine scaffold containing pendant phenoxy methyl-1,2,3-triazole: Design, synthesis and biological evaluation // *Bioorganic Chemistry.* 2019. Vol. 84. P. 363–371.
10. *Tamboli R.S., Giridhar R., Mande H.M., et al.* Room-Temperature Ionic Liquid–DMSO Promoted and Improved One-Pot Synthesis of 5,6-Diaryl-1,2,4-triazines // *Synthetic Communications.* 2014. Vol. 44. P. 2192–2204.
11. *Kopchuk D.S., Chepchugov N.V., Kim G.A., et al.* Synthesis of unsymmetric 6,6'-diaryl-2,2'-bipyridines using a 1,2,4-triazine methodology // *Russian Chemical Bulletin.* 2015. Vol. 64, № 3. P. 695–698.
12. *Fu D.-J., Li P., Wu B.-W., et al.* Molecular diversity of trimethoxyphenyl-1,2,3-triazole hybrids as novel colchicine site tubulin polymerization inhibitors // *European Journal of Medicinal Chemistry.* 2019. Vol. 165. P. 309–322.
13. *Wang G., Peng Z., Wang J., et al.* Synthesis, in vitro evaluation and molecular docking studies of novel triazine-triazole derivatives as potential α -glucosidase inhibitors // *European Journal of Medicinal Chemistry.* 2017. Vol. 125. P. 423–429.
14. *Теренин В.И.* Практикум по органической химии: учеб. Пособие. М.: Лаборатория знаний, 2015. 571 с.
15. *Habibi D., Vakili S.* Nano Sized silica supported $FeCl_3$ as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 1,2,4-triazine de-

rivatives // *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. Vol. 36. P. 620–625.

References

1. Abdel-Rahman, R.M. and Ghareib, M. (1987), “Synthesis and Biological Activities of Some New 3-Substituted 5,6-Diphenyl-1,2,4-triazines”, *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*. Vol. 26. pp. 496–500.
2. Tang, X., Su, S., Chen, M., He, J., Xia, R., Guo, T., Chen, Y., Zhang, C., Wang, J. and Xue, W. (2019), “Novel chalcone derivatives containing a 1,2,4-triazine moiety: design, synthesis, antibacterial and antiviral activities”, *RSC Adv*. Vol. 6. pp. 6011–6020.
3. Fu, D.-J., Song, J., Hou, Y.-H., Zhao, R.-H., Li, J.-H., Mao, W., Yang, J.-J., Li, P., Zi, X.-L., Li, Z.-H., Zhang, Q.-Q., Wang, F.-Y., Zhang, S.-Y., Zhang, Y.-B. and Liu, H.-M. (2017), “Discovery of 5,6-diaryl-1,2,4-triazines hybrids as potential apoptosis inducers”, *European Journal of Medicinal Chemist*. Vol. 138. pp. 1076–1088.
4. Wang, G., Li, X., Wang, J., Xie, Z., Li, L., Chen, M., Chen, S. and Peng, Y (2017), “Synthesis, molecular docking and α -glucosidase inhibition of 2-((5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)thio)-N-arylacetamides”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. Vol. 27. pp. 1115–1118.
5. Irannejad, H., Amini, M., Khodaghali, F., Ansari, N., Khoramian, Tusi, S., Sharifzadeh, M. and Shafiee, A. (2010), “Synthesis and in vitro evaluation of novel 1,2,4-triazine derivatives as neuroprotective agents” *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. Vol. 18. pp. 4224–4230.
6. Gupta, A.K., Rastogi, A. and Hajela, K.S. (1983), “Synthesis and Acetylcholinesterase Activity of 1-aryl-3-(3,4-diphenyl-1,2,4-triazine-6-ylmercaptoacetyl)ureas”, *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*. Vol. 22, no 10. pp. 1074–1075.
7. Irannejad, H., Naderi, N., Emami, S., Ghadikolaei, R.Q., Foroumadi, A., Zafari, T., Mazar-Atabaki, A. and Dadashpour, S. (2013), “Microwave-assisted synthesis and anticonvulsant activity of 5,6-bisaryl-1,2,4-triazine-3-thiol derivatives”, *Medical Chemistry Research*. Vol. 23. pp. 2503–2514.
8. Nassar, Ibrahim F. (2013), “Synthesis and Antitumor Activity of New Substituted Mercapto-1,2,4-Triazine Derivatives, Their Thioglycosides, and Acyclic Thioglycoside Analogs”, *J. Heterocyclic Chem*. Vol. 50, 129 p.
9. Yazdania, M., Yazdani, M., Edrakic, N., Badrib, R., Khoshneviszadehc, M., Irajic, A. and Firuzic, O. (2019), “Multi-target inhibitors against Alzheimer disease derived from 3-hydrazinyl 1,2,4-triazine scaffold containing pendant phenoxy methyl-1,2,3-triazole: Design, synthesis and biological evaluation”, *Bioorganic Chemistry*. Vol. 84. pp. 363–371.
10. Tamboli, R.S., Giridhar, R., Mande, H.M., Shah, S.R. and Yadav, M.R. (2014), “Room-Temperature Ionic Liquid–DMSO Promoted and Improved One-Pot Synthesis of 5,6-Diaryl-1,2,4-triazines”, *Synthetic Communications*. Vol. 44. pp. 2192–2204.
11. Kopchuk, D.S., Chepchugov, N.V., Kim, G.A., Zyryanov, G.V., Kovalev, I.S., Rusinov, V.L. and Chupakhina, O.N. (2015), “Synthesis of unsymmetric 6,6'-diaryl-2,2'-bipyridines using a 1,2,4-triazine methodology”, *Russian Chemical Bulletin*. Vol. 64, no 3. pp. 695–698.
12. Fu, D.-J., Li, P., Wu, B.-W., Cui, X.-X., Zhao, C.-B. and Zhang, S.-Y. (2019), “Molecular diversity of trimethoxyphenyl-1,2,3-triazole hybrids as novel colchicine site tubulin polymerization inhibitors”, *European Journal of Medicinal Chemistry*. Vol. 165. pp. 309–322.
13. Wang, G., Peng, Z., Wang, J., Li, X. and Li, J. (2017). “Synthesis, in vitro evaluation and molecular docking studies of novel triazine-triazole derivatives as potential α -glucosidase inhibitors”, *European Journal of Medicinal Chemistry*. Vol. 125. P. 423–429.
14. Terenin V.I. *Prakticum po organicheskoy himii [Organic chemistry manual]* (2015), Laboratoria Znaniy, Moscow, Russia.
15. Habibi, D. and Vakili, S. (2015), “Nano Sized silica supported FeCl_3 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 1,2,4-triazine derivatives”, *Chinese Journal of Catalysis*. Vol. 36. pp. 620–625.

Об авторах

Рыбакова Анастасия Владимировна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
«Теоретическая и прикладная химия»
Южно-Уральский государственных универси-
тет (НИУ)
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
rybakovaav_1986@mail.ru

Ким Дмитрий Гымнанович,
доктор химических наук, профессор кафедры
«Теоретическая и прикладная химия»
Южно-Уральский государственных универси-
тет (НИУ)
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
kim_dg48@mail.ru

Морозова Мария Васильевна,
студент,
Южно-Уральский государственных универси-
тет (НИУ)
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
morozmv@gmail.com

Герасенко Анастасия Вадимовна,
студент, Южно-Уральский государственных
университет (НИУ)
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
gerasenko96@mail.ru

About the authors

Rybakova Anastasia Vladimirovna,
PhD (chem.), associate professor of the Depart-
ment of Theoretical and Applied Chemistry
454080, South Ural State University. 75, Lenin
Ave., Chelyabinsk, Russia.
rybakovaav_1986@mail.ru

Kim Dmitriy Gymnanovich,
Doctor of Chemical Sciences, Professor of the De-
partment of Theoretical and Applied Chemistry
454080, South Ural State University. 75, Lenin
Ave., Chelyabinsk, Russia.
kim_dg48@mail.ru

Morozova Maria Vasilyevna,
student
454080, South Ural State University. 75, Lenin
Ave., Chelyabinsk, Russia.
morozmv@gmail.com

Gerasenko Anastasia Vadimovna,
student
454080, South Ural State University. 75, Lenin
Ave., Chelyabinsk, Russia.
gerasenko96@mail.ru

Информация для цитирования:

Рыбакова А.В., Ким Д.Г., Морозова М.В., Герасенко А.В. Синтез 3-алкенил(пропаргил)сульфанил-5,6-дифенил-1,2,4-триазинов и их исследование методами ямр и масс-спектрометрии // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 396–406. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-396-406.

Rybakova A.V., Kim D.G., Morozova M.V., Gerasenko A.V. *Sintez 3-alkenil(propargil)sulfanil-5,6-difenil-1,2,4-triazinov i ikh issledovanie metodami iamr i mass-spektrometrii* [Synthesis of 3-alkenil (propargyl) sulfanil-5,6-diphenyl-1,2,4-triazines and their investigation by nmr and mass spectrometry] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 396–406 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-396-406.

УДК 543.429.23:661.489

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-4-407-415

Поспелова Н.Б.¹, Галеев А.Р.², Васянин А.Н.,² Мокрушин И.Г.²

¹ФГУП «РНЦ "Прикладная химия"», Пермский филиал, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ЯМР-АНАЛИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФОНИЛФТОРИДОВ

Использование ЯМР фтора дает уникальную возможность контроля технологических процессов и анализа реакционноспособных фторпроизводных кислот. Рассмотрены ЯМР-спектры реакционных смесей и чистых фторангидридов карбоновых и сульфокислот, технологии производства которых разработаны в Пермском филиале ФГУП «РНЦ "Прикладная химия"». Обсуждается влияние строения фторированных соединений на химсдвиги ЯМР и применимость квантово-химических расчетов для их предсказания.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс фтора; ЯМР фтор-19; полифторированные соединения; сульфонилфториды; фторсульфоны; квантово-химические расчеты; ПРИРОДА

Pospelova N.B.¹, Galeev A.R.², Vasyanin A.N.², Mokrushin I.G.²

¹Federal State Unitary Enterprise "Russian Scientific Center" Applied Chemistry",

²Perm State University, Perm, Russia

NMR ANALYSIS OF SUBSTITUTED SULFONILFLUORIDES

The use of fluorine NMR provides a unique opportunity to control technological processes and to analyze reactive fluorine derivatives of acids. The NMR spectra of reaction mixtures and pure fluorohydrides of carboxylic and sulfonic acids were examined. The influence of the structure of fluorinated compounds on the chemical shifts of NMR and the applicability of quantum chemical calculations for their prediction are discussed.

Keywords: fluorine nuclear magnetic resonance; NMR fluoro-19; polyfluorinated compounds; sulfonyl fluorides; fluorosulfones; PRIRODA; quantum chemical calculations

В настоящее время электрохимические ионообменные фторполимерные мембраны используются практически повсеместно – от технологии получения каустической соды до литиевых батарей в мобильных телефонах. Полупродуктами в производстве таких мембран могут быть фторзамещенные сульфонилфториды, например фторсульфонилдифторацетилфторид $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$. Последний, благодаря двум функциональным группам, является важным сырьем для получения фторномеров, поверхностно активных веществ и других продуктов [1–3]. На рисунках приведены характеристические химические сдвиги ЯМР (отн. CFCl_3) (ХС), используемые нами для анализа. Сигналы «аналитических» групп позволяют предположить наличие соединения

в смеси и «собрать молекулу» по интегральным интенсивностям остальных частей. Методики экспериментов и расчетов описаны нами ранее [3–5]. Растворитель либо многообразные соединения в реакционных смесях вносят вклад в изменение положения линии ЯМР фтора в пределах 3–5 м.д., однако достаточный диапазон сдвигов позволяет корректно выбрать аналитическую линию и определить соотношение идентифицированных компонентов.

Ранее опубликованные спектральные данные замещенных сульфонилфторидов приведены в табл. 1. В продолжение работы [3] публикуем не описанные нами ранее данные из этой области.

Таблица 1

Литературные химические сдвигов фтора в группе R-O-SO₂-F [6, 7]

R	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{F}$	R	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{F}$
Cl-	+33.9	$\text{NF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$	+50.4
Br-	+41.3	$\text{CF}_3\text{O}-$	+37.9
FO-	+42.6	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})-$	+47.4
CF_3-	+46.8	FSO_2-	+48.8
$\text{CF}_2\text{Cl}-$	+48	$\text{FSO}_2\text{O}-$	+40.4
C_2F_5-	+49.6	$\text{FSO}_2\text{OCF}_2-$	+48.7
$(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3)\text{CF}-$	+51.2	$\text{FSO}_2\text{OSO}_2-$	+49.6
$(\text{CF}_3\text{CFBr})(\text{CF}_3)\text{CF}-$	+51.0	$\text{FSO}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2-$	+50.7

В лабораторных условиях сульфонилфториды получают обычно нагреванием сульфонилхлоридов с водным раствором фтористого калия и выделяют из реакционной смеси перегонкой или экстракцией.

В промышленности разработаны два основных способа – обработка олефинов свежепере-

гнаным или полимерным серным ангидридом и последующей изомеризацией сультона либо обработка хлорзамещенного субстрата фторсульфатирующей смесью (ФСС), которая представляет собой смесь продуктов фторирования хлорсульфоновой кислоты. В описываемые реакции фторсульфатирования вступают

ди(фторсульфурил)пероксид и ангидрид фторсульфоновой кислоты [8, 9].

Спектральные характеристики компонентов ФСС, таких как фторсульфат хлора, фторпиро-

сульфат хлора, ди(фторсульфурил)оксид, ди(фторсульфурил)пероксид, фторсульфоновая кислота, приведены на рис. 1 [3].

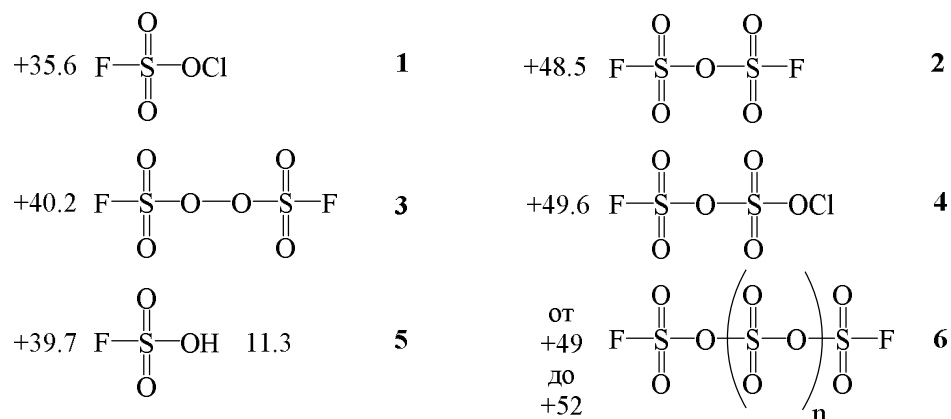


Рис. 1. Спектральные характеристики компонентов фторсульфатирующей смеси

Способ получения фторангидридов и самих α -фторсульфурилперфторкислот заключается в каталитической изомеризации тетрафторэтан- β -сультона, который, в свою очередь, получа-

ется взаимодействием тетрафторэтилена (ТФЭ) либо гексафторпропиленом (ГФП) с серным ангидридом (рис. 2).

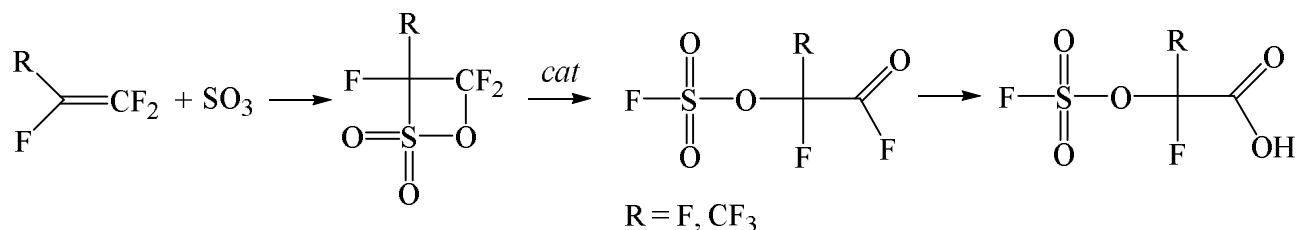


Рис. 2. Схема получения и превращения сультонов

В работе В. Г. Барабанова с коллегами [1, 2] проведена хроматографическая идентификация некоторых соединений, но данных ЯМР не приводится. Экспериментальные спектральные характеристики сультонов, продуктов их изо-

меризации и дальнейших превращений 7–15, установленные нами ЯМР-спектроскопией, приведены на рис. 3. Отмечается, что в условиях производства образовывались примерно равные количества продуктов 8 и 9.

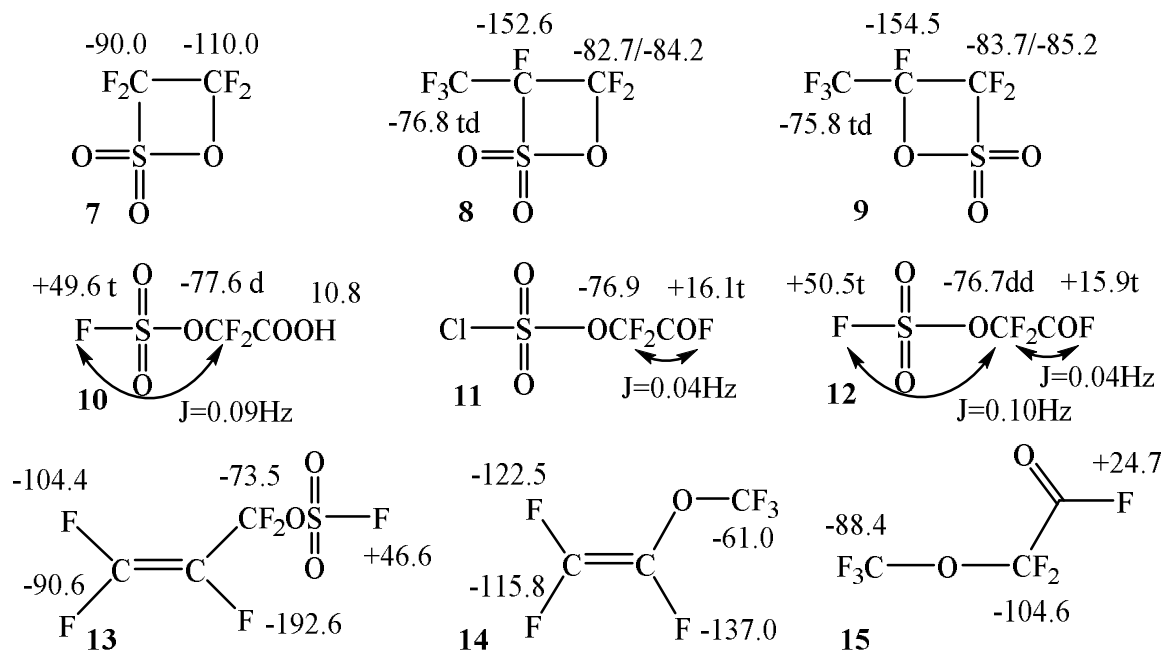


Рис. 3. Структуры побочных продуктов выделенных и идентифицированных при получении сультонов 7 и 8

Другим способом введения фторсульфурильного заместителя является взаимодействие хлорзамещенных перфторированных цепей с ФСС. Например, замещение хлора в хладонах (Хладоны 112, 318, 512) с помощью фторсульфатирующей смеси ведет к получе-

нию соответствующих дизамещенных производных. В частности, получаемый по данной схеме продукт 17 может быть использован для получения метилового эфира перфтор(винилокси)бутановой кислоты (рис. 4).

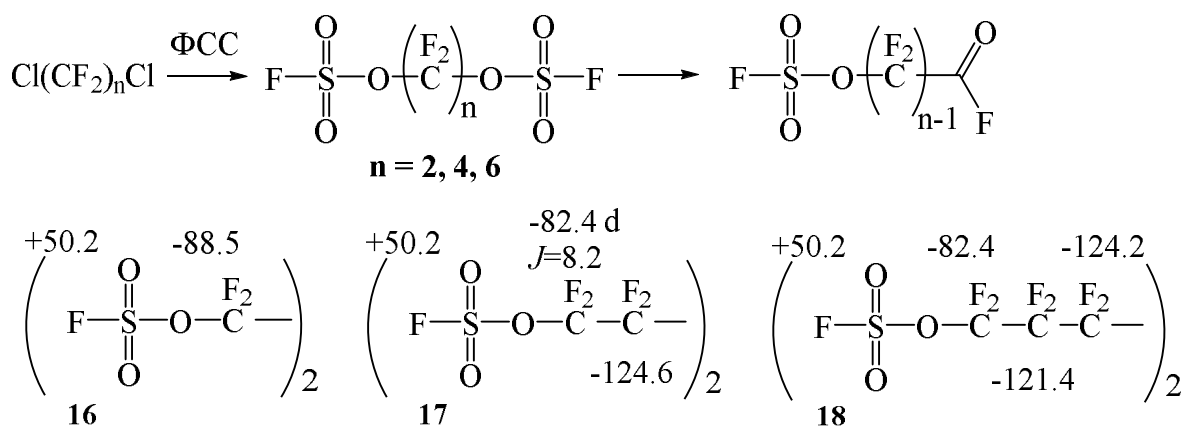


Рис. 4. Взаимодействие хлорзамещенных перфторированных соединений с ФСС

Структуры прочих сульфурлизамещенных соединений, обнаруженные нами при работе с

фторсульфатирующей смесью, приведены на рис. 5.

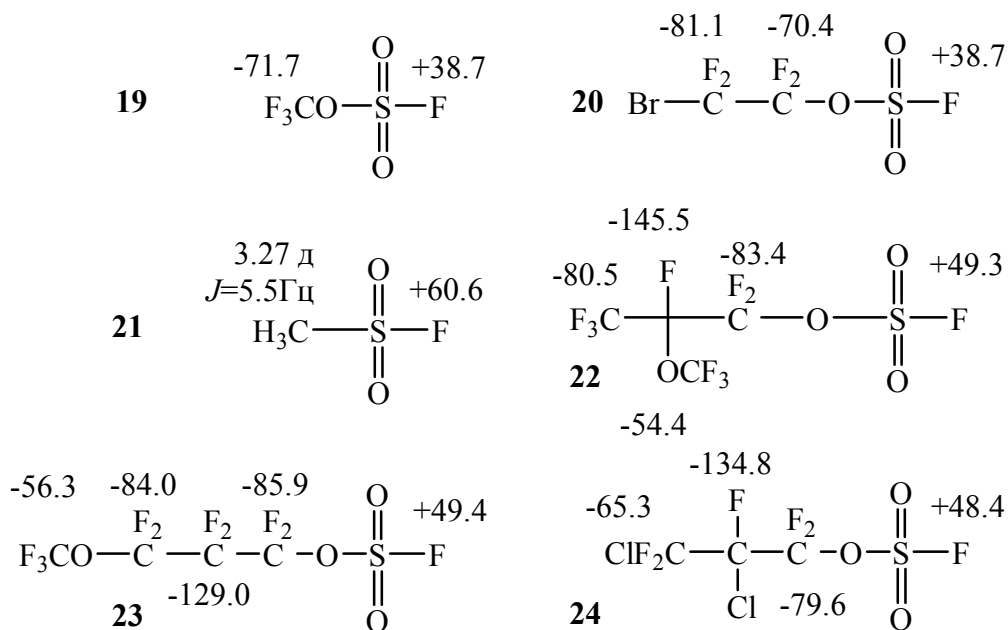


Рис. 5. Структуры различных сульфониловидов идентифицированных при синтезах с использованием фторсульфатирующей жидкости

Спектроскопия ЯМР – удобный способ исследования качественного и количественного состава фторированных компонентов реакции ввиду большого диапазона химических сдвигов фтора и легкости выполнения анализа. Однако экспериментаторы зачастую сталкиваются с трудностью отнесения спектральных линий ЯМР фтора. С этой целью можно приме-

нять квантово-химические расчеты химсдвигов сигнала. К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал по значениям параметров их ЯМР-спектров, но сведения о теоретических расчетах химических сдвигов ^{19}F остаются недостаточно полными (табл. 2).

Таблица 2

Экспериментальные химические сдвигов фтора в группе R-O-SO₂-F

№ соед.	R	$\text{R}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{F}$	№ соед.	R	$\text{R}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{F}$
1	Cl-	+35.6	2	FSO ₂ -	+48.5
19	CF ₃ -	+38.7	22	(CF ₃)(CF ₃ O)CF ₂ -	+49.3
17	BrCF ₂ CF ₂ -	+38.7	23	CF ₃ OCF ₂ CF ₂ CF ₂ -	+49.4
5	H-	+39.7	4	CISO ₂ -	+49.6
3	FSO ₂ -O-	+40.2	10	HOCCF ₂ -	+49.6
13	CF ₂ =CF ₂ CF ₂ -	+46.6	16-18	RFCF ₂ -	+50.2
24	CF ₂ ClCFClCF ₂ -	+48.4	12	FCOCF ₂ -	+50.5

Расчет констант ядерно-магнитного экранирования синтезированных молекул 1–5, 7–17, 19–24 производили методом калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO) на уровне PBE/L22 с помощью квантово-химической программы Priroda [10, 11]. Priroda известна эффективной реализацией функционала обобщенного градиентного приближения PBE и высокой скоростью расчётов, точность которых сопоставима с использованием более ресурсоемких методов. Предварительную оптимизацию геометрий молекул производили в приближении PBE/L22. Для структур 17, 22–24 предварительно дополни-

тельно производили анализ конформеров. С этой целью программой Marvin [12] генерировали исходный набор конформеров (100), геометрию каждого конформера затем оптимизировали на уровне PBE/L1 (Priroda) и отбирали для дальнейших расчетов низший по энергии конформер. Константы экранирования структурно эквивалентных атомов получали арифметическим усреднением.

Для оценки точности результатов расчетов определены параметры линейной регрессии между экспериментальными и вычисленными значениями химсдвигов. Результаты представлены на рис. 6 и в табл. 3.

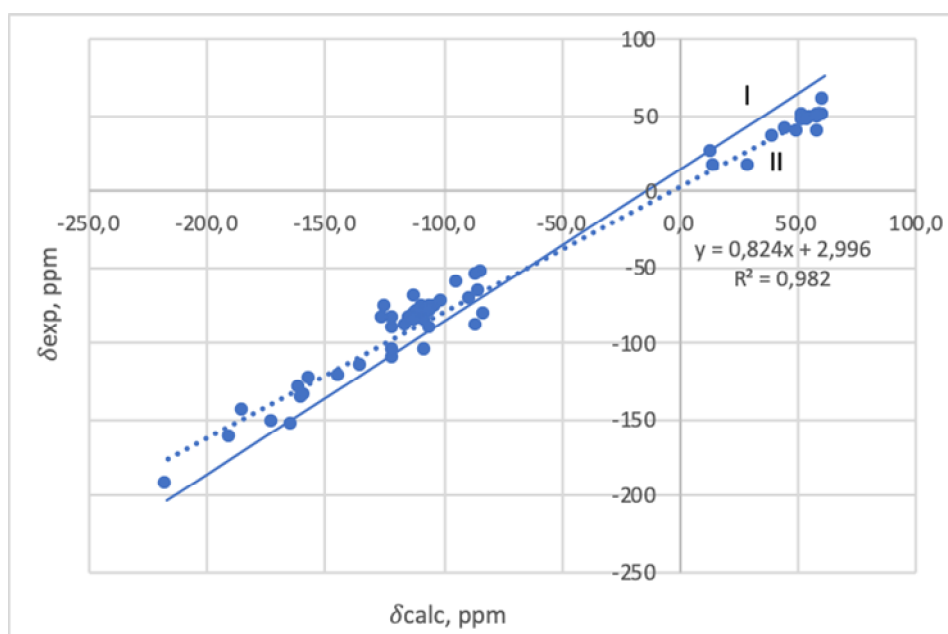


Рис. 6. Корреляция расчётных (GIAO в приближении PBE/L22) и экспериментальных данных по значениям ХС ^{19}F

Таблица 3

Характеристики исходных расчётных значений ХС и уточнённых по корреляционным уравнениям $\delta_{\text{exp}} = \delta_{\text{calc}} + 14.78$ (I) и $\delta_{\text{exp}} = 0.82 \delta_{\text{calc}} + 3.00$ (II); δ , ppm

Параметр	PBE/L22	I	II
Среднее абс. отклонение	20.00	15.79	7.54
Среднеквадратичное отклонение (RMSD)	17.86	17.86	9.64
Минимальное абс. отклонение	0.47	0.15	0.02
Максимальное абс. отклонение (MAD)	45.78	34.83	22.85

Результаты расчетов удовлетворительно коррелируют с экспериментальными данными.

Стадии получения фторомномеров содержат соединения, обладающие высокой коррозионной активностью, что исключает возможность использования традиционного хроматографического метода анализа. Эксперимент ЯМР – снятие обзорного спектра с интегрированием резонансных линий – позволяет установить структуру практически всех получающихся соединений как основных, так и побочных реакций, квантово-химические расчеты позволяют установить положение сигналов различных групп на спектрах и точно их соотносить с продуктами. Контроль за качественным и количественным составом продуктов осуществляется по методикам на основе метода ЯМР ^{19}F . Количественный ЯМР-анализ обсуждался нами ранее и в полной мере применим для сульфонилфторидов и сультонов в смеси с исходными соединениями и примесями, образующимися как при электрохимическом фторировании либо электролизе, так и в обычном химическом синтезе. Мольное содержание рассчитывается по отношению $\omega = \mathbf{n}(\mathbf{I}_a/\mathbf{n}) / (\Sigma(\mathbf{I}) = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2 + \dots + \mathbf{I}_n)$, где \mathbf{I}_a – интегральная интенсивность аналитической линии, \mathbf{n}_a – количество атомов фтора ее давших, \mathbf{n} – количество атомов фтора в молекуле, $\Sigma(\mathbf{I}_n)$ – суммарная интегральная интенсивность всех линий на спектре ^{19}F . В процессе работы были выделены и идентифицированы различные примеси. Смеси проанализированы без разведения (с внешним стандартом) на спектрометре Bruker WP80SY 80 MHz. Эталон в спектрах ^{19}F (м.д., отн. CFCl_3): капилляр с 1 %-ным гексафторбензол DMSO-D_6 -162.90 м.д.; в ПМР-

спектрах принят сигнал растворителя (δ , м.д., отн. TMS): 2.50 - DMSO-D_6 .

Библиографический список

1. Барабанов В.Г., Биспен Т.А., Васильев А.С., и др. Усовершенствование метода получения фторсульфонилдифторацетилфторида // Фторные заметки. Март–апрель 2011, вып. № 2(75). С. 7–8.
2. Барабанов В.Г., Кауфман В.З., Трофимова А.А., Зубрицкая Н.Г. Аналитическое обеспечение технологии получения ряда фторированных соединений, необходимых для синтеза перфторированных полимеров // Фторные заметки. Вып. № 2(75), март–апрель 2011. С. 3–4.
3. Поспелова Н. Б., Мокрушин И. Г., Галеев А. Р., Тиунов А. В. ЯМР анализ в технологии получения эфира перфтор(винилокси)бутановой кислоты // Фторные заметки. Вып. № 3(124), май–июнь 2019. С. 7–8.
4. Поспелова Н. Б., Мокрушин И. Г. Особенности ЯМР-анализа перфторированных соединений // Вестник Пермского Университета. Серия Химия. 2016. Вып. 3(23). С. 85–91.
5. Поспелова Н. Б., Мокрушин И. Г. Способ идентификации димеров и тримеров гексафторпропилена методом ЯМР ^{19}F // Фторные заметки. 2017. Вып. 115. С. 5–6.
6. Mooney E. F. Annual review of NMR spectroscopy. Academic Press, 1968. Т. 1.
7. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. Elsevier, 1966. Т. 2.
8. Фокин А.В., Рапкин А.И., Кротович И.Н., и др. Способ получения фторсульфоновой кислоты // Патент SU1787932A1. Оpubл. 15.01.1993.
9. Александрова Т.С., Калашикова Н.А., Новикова М.Д., Шабалин Д.А., и др. Способ получения тетрафторэтан- β -сультона // Патент RU 2 258 701 C1. Оpubл. 20.08.2005.
10. Laikov D. N., Ustyuyuk Yu. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russian Chemical Bulletin, 54 (2005). С. 820–826.
11. Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure

calculations of molecules // *Chemical Physics Letters*, 416 (2005). С. 116–120.

12. Cxcalc, Version 19.21.0, Part of the Discovery Toolkit; ChemAxon: Budapest, Hungary, 2019.
13. Richards S.A., Hollerton J.C. Essential Practical NMR for Organic Chemistry, John Wiley & Sons, 2011.
14. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Химия. Л.: Ленингр. отд., 1983.
15. Backvall J.-E., Baldwin J.E., Williams R.M. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Elsevier, 2009.

References

1. Barabanov V. G., Bispen T. A., Vasiliev A. S., Il'in A. N., Zubritskaya N. G., Kornilov V. V., Krivoshein A. E., Moldovan D. D., Fenichel I. M. (2011), "Improvement of the method of obtaining forsaleforlease", *Fluorine Notes*. Vol 2 (75), pp. 3-4.
2. Barabanov V. G., Kaufman V. Z., Trofimova A. A., Zubritskaya N. G. (2011), Analytical support of technology for obtaining a number of fluorinated compounds necessary for the synthesis of perfluorinated polymers, *Fluorine Notes*, vol 2(75), pp. 3-4
3. Pospelova N.B., Mokrushin I.G., Galeev A.R., Tiunov A.V. (2019), "NMR Analysis in the technology of perfluoro(vinyloxy)butanoic acid ester production", *Fluorine Notes*, vol 3(124), pp. 7-8
4. Pospelova, N. B. and Mokrushin, I. G. (2016), "Osobennosti YAMR-analiza perftorirovannykh soedinenij [Experience of NMR analysis of perfluorinated compounds]", *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry*. Vol. 3(23), pp. 85-91. (In Russ.).
5. Pospelova N. B. and Mokrushin I. G. (2017), "Sposob identifikacii dimerov i trimerov geksaftorpropilena metodom YAMR 19F [Identification method of hexafluoropropylene dimers and trimers by 19F NMR]", *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry*. Vol. 6(115), pp. 5-6. (In Russ.).
6. Mooney E. F. Annual review of NMR spectroscopy. – Academic Press, 1968. – T. 1.
7. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. – Elsevier, 1966. – T. 2.
8. Fokin A.V., Rapkin I. A., Kretovich, I. N., Zhirnov O. M., Zabolotskikh V. F. Firsov, A. N., Kochanov A. S., Tiunov, A.V. (1993), Method of obtaining persulfonic acid, RU, Patent SU1787932A1
9. Aleksandrova T. S., Kalashnikova N. A. Novikova M. D., Shabalin D. A., Sesamin V. A., Virginin E. S., Zakharov V. Yu., Vandyshev S. A. (2005), Method of producing tetraborate- β -sultone, RU, Patent RU 2 258 701 C1S.
10. Laikov D. N., Ustynyuk Yu. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing, *Russian Chemical Bulletin*, 54 (2005), pp. 820-826
11. Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules, *Chemical Physics Letters*, 416 (2005), pp. 116-120
12. Cxcalc, Version 19.21.0, Part of the Discovery Toolkit; ChemAxon: Budapest, Hungary, 2019
13. Richards A., Hollerton J. C. Essential Practical NMR for Organic Chemistry, *John Wiley & Sons*, 2011.
14. Ionin B. I., Ershov B. A., Kolcov A. I. YAMR-spektroskopiya v organicheskoy himii, *Himiya. Leningr. otd.*, 1983.
15. Backvall J.-E., Baldwin J.E., Williams R.M. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, *Elsevier*, 2009.

Об авторах

Поспелова Нина Борисовна,
старший научный сотрудник, ФГУП «РНЦ "Прикладная химия"», Пермский филиал
614034, Пермский край, г. Пермь, ул. Воронежская, 41.

Галеев Андрей Русланович,
инженер кафедры органической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Васянин Александр Николаевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Мокрушин Иван Геннадьевич,
кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии химической технологии и техносферной безопасности
Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

About the authors

Pospelova Nina B.,
Senior Researcher, Federal State Unitary Enterprise «Russian Scientific Center» Applied Chemistry, Perm Branch,
614034, Perm Region, Perm, Russia, Voronezhskaya Str., 41.

Galeev Andrey Ruslanovich,
Engineer, Department of organic chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva, Perm, Russia.

Vasyanin Alexandr Nikolaevich,
Ph.D., Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise,
Perm State University. 15, Bukireva, Perm, Russia.

Mokrushin Ivan Gennadyevich,
Ph.D., Associate Professor of Department of inorganic chemistry chemical technology and technosphere safety,
Perm State University. 15, Bukireva, Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Поспелова Н.Б., Галеев А.Р., Васянин А.Н., Мокрушин И.Г. ЯМР-анализ замещенных сульфилфторидов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 407–415. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-407-415.

Pospelova N.B., Galeev A.R., Vasyanin A.N., Mokrushin I.G. *1a*MR-analiz zameshchennykh sulfonilftoridov [NMR analysis of substituted sulfonilfluorides] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 407–415 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-407-415.

УДК 547.745 +547.86+547.867.4

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-416-421

Д.И. Пчелинцева¹, Д.Н. Лукманова², Я.И. Приходько², П.Т. Павлов², И.В. Машевская²,
С. Чаудхари³

¹ Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика
Д.Н. Прянишникова, Пермь, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

³ Малавийский национальный технологический институт, Джайпур, Индия

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АРОИЛ-1H-ПИРРОЛО[2,1-с][1,4]БЕНЗОКСАЗИН-1,2,4-ТРИОНОВ С ТИОФЕНАМИ ГЕВАЛЬДА

Исследованы реакции 3-ароил-1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с рядом тиофенов Гевальда. Установлено, что в результате этих реакций образуются замещенные (Z)-этил 2(2,4-диоксо-3-(2-оксо-2H-бензо[b][1,4]оксазин-3(4H)-илиден)-4-арилбутанамидо)-тиофен-3-карбоксилаты.

Ключевые слова: гетарено[e]пиррол-2,3-дионы; тиофены Гевальда; рециклизация

D.I. Pchelintseva¹, D.N. Lukmanova², J.I. Prikhodko², P. T. Pavlov², I.V. Mashevskaya²,
S. Chaudhary³

¹ Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia

² Perm State University, Perm, Russia

³ Malaviya National Institute of Technology, Jaipur, India

REACTIONS OF 3-AROYL-1H-PYRROLO[2,1-c][1,4]BENZOXASINE-1,2,4-TRIONES WITH GEWALD THIOPHENES

The reactions of 3-aroyle-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with a number of Gewald thiophenes were studied. It was established that as a result of these reactions, substituted (Z)-ethyl 2(2,4-dioxo-3-(2-oxo-2H-benzo[b][1,4]oxazin-3(4H)-ylidene)-4-arylbutanamido)thiophene-3-carboxylates.

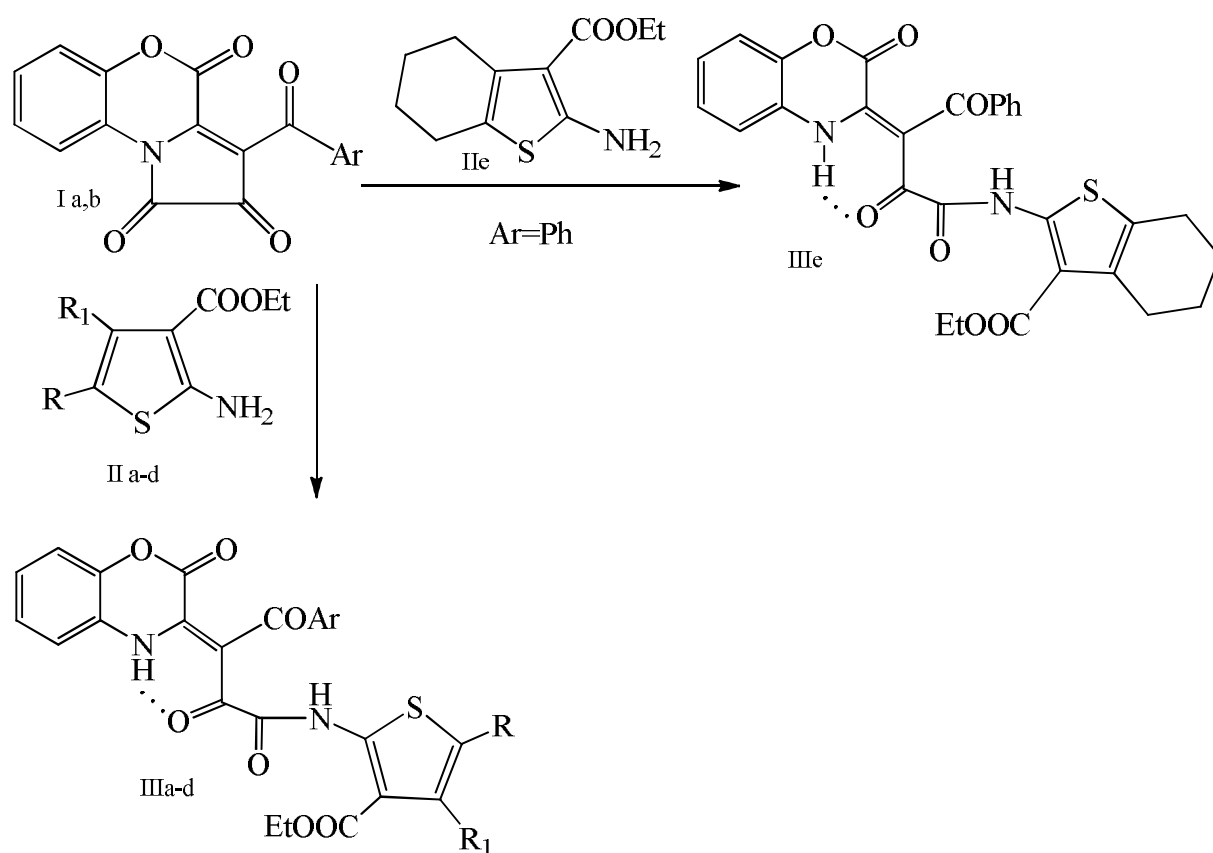
Keywords: hetareno[e]pyrrole-2,3-diones; Gewald's thiophenes; recyclization

Gewald's thiophenes [1] are widely used as convenient "building blocks" for the synthesis of condensed heterocycles.

It was previously discovered that reactions of these reagents with pyrroloquinoxalinetrienes lead to pharmacologically active products [2], while the interaction of 3-aryl-1H-pyrrolo [2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with Gewald's thiophenes have not been previously studied.

It was found that in the reaction of 3-aryl-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with

a number of Gewald thiophenes, carried out by short boiling in anhydrous acetonitrile, gives the products of the initial nucleophilic addition of the reagent to the carbon atom at position 1 of the pyrrolbenzoxazinetrione molecule, followed by the disclosure of the pyrroldione ring via the C¹-N¹⁰ bond and the formation of recycling products - substituted (Z)-ethyl 2(2,4-dioxo-3-(2-oxo-2H-benzo[b][1,4]oxazin-3(4H)-ylidene)-4-arylbutan-amido)thiophene-3-carboxylates (IIIa-e)



Ar=Ph (Ia), 4-MeC₆H₄ (Ib); R=R₁=Me, Ar=4-MeC₆H₄ (IIa, IIIa), R=Ph, R₁=Me, Ar=4-MeC₆H₄ (IIb, IIIb), R=Me, R₁=Ph, Ar=4-MeC₆H₄ (IIc, IIIc), R= R₁=Ph, Ar=4-MeC₆H₄ (IId, IIId)

Compounds III (a-e) are crystalline substances of orange color, insoluble in common organic solvents, insoluble in water and alkanes. They do not give a positive enols test (cherry color) with an alcoholic solution of iron (III) chloride.

The structure of the synthesized compounds was confirmed by the IR and NMR spectroscopy data.

The IR spectra of compounds III (a-e) contains bands of stretching vibrations of NH groups around 3209-3280 cm⁻¹, carbonyl ester groups around 1774-1778 cm⁻¹, carbonyl groups of the CONH side chain, C²=O, and aroyl fragments in the area of 1572-1656 cm⁻¹, the band "amide II" around 1511-1530 cm⁻¹.

In the ^1H NMR spectra of compounds III (a-e), in addition to the signals of aromatic protons and related groups, there are singlets of the proton of the amide NH group of the side chain in the region of 12.24-12.39 ppm, an extended singlet of the proton of the N^1H group in the region of 14.04-14.12 ppm.

Experimental data

IR spectra of the synthesized compounds were recorded on an FSM-1201 spectrophotometer in liquid paraffin. ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III HD 400 spectrometer in DMSO-d_6 ; HMDS was used as the internal standard. The identity of the synthesized compounds was confirmed by thin layer chromatography on Silufol plates, eluents — ethyl acetate, ethyl acetate-benzene, 1:5, chromatograms showed iodine vapor.

(Z)-Ethyl 2-(2,4-dioxo-3-(2-oxo-2H-benzo[b][1,4]oxasine-3(4H)-ylidene)-4-(4-tolylbutanamido)-4,5-dimethylthiophene-3-carboxylate (IIIa)

To a solution of 0.005 mol of 3-(4-methylbenzoyl)-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-trione [3], in anhydrous acetonitrile were added 0.005 mol of ethyl-2-amino-4,5-dimethylthiophene-3-carboxylate [1], heated for 5-10 minutes, after which the reaction mixture was left for a day, the precipitate of compound (IIIa) was filtered off, recrystallized from anhydrous acetonitrile. Yield 84%, m.p. = 253-255 ° C. IR spectrum (FSM-120, liquid paraffin, ν , cm^{-1}): 3209, 3236 (NHCO, NH), 1775 (COO), 1689 (CONH), 1668 (COAr), 1579 wide $\text{C}^2 = \text{O}$, 1521 (amide II). ^1H NMR spectrum, δ , ppm: 1.37 t (3H, CH_3), 1.39 t (3H, CH_3), 2.36 s

(6H, 2CH_3), 4.38 q (2H, CH_2), 7.15-7.70 gr.s. (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.30 s (1H, NHCO), 14.10 br.s. (1H, NH). Found, %: C 63.18; H 4.52; N 5.25. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$. Calculated, %: C 63.15; H 4.54; N 5.26.

(Z)-Ethyl 2-(2,4-dioxo-3-(2-oxo-2H-benzo[b][1,4]oxasine-3(4H)-ylidene)-4-(4-tolylbutanamido)-4-methyl-5-phenylthiophene-3-carboxylate (IIIb)

Synthesized similarly. Yield – 79%, T.пл. = 202-203°C.

IR spectrum (FSM-120, liquid paraffin, ν , cm^{-1}): 3190, 3274 (NHCO, NH), 1775 (COO), 1680 (CONH), 1667 (COAr), 1572 ш ($\text{C}^2 = \text{O}$), 1511 (amide II). ^1H NMR spectrum, δ , ppm: 1.34 t (3H, CH_3), 1.42 t (3H, CH_3), 2.34 s (6H, 2CH_3), 4.34 q (2H, CH_2), 7.30-7.96 gr.s. (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.32 s (1H, NHCO), 14.10 br.s. (1H, NH). Found, %: C 66.65; H 4.41; N 4.72. $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$. Calculated, %: C 66.66; H 4.41; N 4.71.

(Z)-Ethyl 2-(2,4-dioxo-3-(2-oxo-2H-benzo[b][1,4]oxasine-3(4H)-ylidene)-4-(4-tolylbutanamido)-5-methyl-4-phenylthiophene-3-carboxylate (IIIc)

Synthesized similarly. Yield – 81%, m.p. = 230-232°C. IR spectrum (FSM-120, liquid paraffin, ν , cm^{-1}): 3175, 3230 (NHCO, NH), 1774 (COO), 1690 (CONH), 1658 (COAr), 1586 ш ($\text{C}^2 = \text{O}$), 1521 (amide II). ^1H NMR spectrum, δ , ppm: 0.73 t (3H, CH_3), 2.01 t (3H, CH_3), 2.33 s (6H, 2CH_3), 3.94 q (2H, CH_2), 7.10-7.76 gr.s. (8H, $2\text{C}_6\text{H}_4$), 12.24 s (1H, NHCO), 14.04 br.s. (1H, NH). Found, %: C 66.65; H 4.43; N 4.71. $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$. Calculated, %: C 66.66; H 4.41; N 4.71.

(Z)-Ethyl 2-(2,4-dioxo-3-(2-oxo-2H-benzo[b][1,4]oxasine-3(4H)-ylidene)-4-(4-tolylbutanamido)-4,5-diphenylthiophene-3-carboxylate (III d)

Synthesized similarly. Yield – 78%, m.p. = 263-265°C. IR spectrum (FSM-120, liquid paraffin, ν , cm^{-1}): 3212, 3280 (NHCO, NH), 1777 (COO), 1685 (CONH), 1656 (COAr), 1580 ш ($\text{C}^2 = \text{O}$), 1520 (amide II). ^1H NMR spectrum, δ , ppm: 0.77 t (3H, CH_3), 1.29 t (3H, CH_3), 2.35 s (6H, 2 CH_3), 3.98 q (2H, CH_2), 7.04-7.84 gr.s. (8H, 2 C_6H_4), 12.39 s (1H, NHCO), 14.12 br.s. (1H, NH). Found, %: C 69.53; H 4.29; N 4.27. $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$. Calculated, %: C 69.50; H 4.30; N 4.27.

(Z)-Ethyl 2-(2,4-dioxo-3-(2-oxo-3,4-dihydro-2H-benzo[b][1,4]oxasine-3-yl)-4-(phenylbutanamido)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylate (III e)

Synthesized similarly. Yield – 71%, m.p. = 230-232°C.

IR spectra (FSM-120, liquid paraffin, ν , cm^{-1}): 3210, 3230 (NHCO, NH), 1778 (COO), 1690 (CONH), 1665 (CO_{Ar}), 1579 ш ($\text{C}_2=\text{O}$), 1530 (amide II). ^1H NMR spectrum, δ , ppm.: 1.70 gr.s. (4H, 2 CH_2), 2.79 s (2H, CH_2), 4.04 q (2H, CH_2), 7.14-7.79 gr.s. (8H, 2 C_6H_4), 12.33 s (1H, NHCO), 14.10 s (1H, NH). Found, %: C 63.97; H 4.45; N 5.12. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$. Calculated, %: C 63.96; H 4.44; N 5.14.

The study was carried out with the financial support of the Government of the Perm Area as part of the scientific project N° S-26 / 174.5

Библиографический список

1. K.Giewald, E.Schinke, H.Bottcher. 2-Aminothiophene aus methylenaktiven Nitrilen, Carbonylverbindungen und Schwefel// Chemische Berichte.1966. B. 99. P. 94–100.
2. Kotegov V.P., Mashevskaya I.V., Pavlov P.T., Pchelintseva D.I. Synthesis and antidiabetic activity of products of the reaction between 3-aroylepyrrolo[1,2-a]quinoxaline-1,2,4(5H)-triones with Gewald's thiophenes // Bulletin of Perm University. Chemistry. 2015, Iss.4 (20). Pp. 66–77.
3. Maslivets A.N., Mashevskaya I.V., Smirnova L.I., Krasnykh O.P., Shurov S.N., Andreichikov Yu.S. Five-membered 2,3-dioxoheterocycles. Synthesis of 3-aroyle-1,2-dihydro-4H-pyrrolo [5,1-c][1,4]benzoxasine-1,2,4-triones and their reactions with water and alcohols // Russ. Journal of Organic Chemistry. 1992, Vol.28. Pp. 2545-2553.

References

- 1 K.Giewald, E.Schinke, H.Bottcher. 2-Aminothiophene aus methylenaktiven Nitrilen, Carbonylverbindungen und Schwefel// Chemische Berichte.1966. B. 99. P. 94-100.
- 2 V.P.Kotegov, Mashevskaya I.V., Pavlov P.T., Pchelintseva D.I. Synthesis and antidiabetic activity of products of the reaction between 3-aroylepyrrolo[1,2-a]quinoxaline-1,2,4(5H)-triones with Gewald's thiophenes // Bulletin of Perm University. Chemistry. 2015, Iss.4 (20). Pp. 66–77.
- 3 Maslivets A.N., Mashevskaya I.V., Smirnova L.I., Krasnykh O.P., Shurov S.N., Andreichikov Yu.S. Five-membered 2,3-dioxoheterocycles. Synthesis of 3-aroyle-1,2-dihydro-4H-pyrrolo [5,1-c][1,4]benzoxasine-1,2,4-triones and their reactions with water and alcohols // Russ. Journal of Organic Chemistry. 1992, Vol.28. Pp. 2545–2553.

Об авторах

Пчелинцева Дарья Игоревна,
аспирант
Пермский Государственный аграрно-
технологический университет имени Академика
Д.Н.Прянишникова
614045, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23.

Лукманова Джамия Наильевна,
магистрант химического факультета
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
lukmanova.96@mail.ru

Приходько Ярослав Игоревич,
аспирант химического факультета
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
jaroslavpr@mail.ru

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

Машевская Ирина Владимировна,
доктор химических наук, профессор, декан
химического факультета
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
mashevskaya-irina@mail.ru

Сандип Чаудхари,
PhD, профессор Малавийского Национального
Технологического Института, Джайпур, Индия
302017, г. Джайпур, ул. Джавахарлала Неру

About the authors

Pchelintseva Daria Igorevna,
Ph.D. student
Perm State Agro-Technological University
614045, Perm, Petropavlovskaya St., 23

Lukmanova Dzhamilya Nailevna,
undergraduate chemical faculty
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
lukmanova.96@mail.ru

Prikhodko Yaroslav Igorevich,
graduate student in chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
jaroslavpr@mail.ru

Pavlov Pyotr Timofeevich,
candidate of chemistry, Associate Professor,
Department of Organic Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990

Mashevskaya Irina Vladimirovna,
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Dean of
the Faculty of Chemistry
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990
mashevskaya-irina@mail.ru

Sandeep Chaudhary,
PhD, Assistant Professor of the Department of
Chemistry,
Malaviya National Institute of Technology Jaipur
Jawahar Lal Nehru Marg, Jhalana Gram, Malviya
Nagar, Jaipur, Rajasthan 302017, India

Информация для цитирования:

Пчелинцева Д.И., Лукманова Д.Н., Приходько Я.И., Павлов П.Т., Машевская И.В., Чаудхари С. Взаимодействие 3-ароил-1Н-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиофенами Гевальда // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 416–421. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-416-421.

Pchelintseva D.I., Lukmanova D.N., Prikhodko Ia.I., Pavlov P.T., Mashevskaja I.V., Chaudkhari S. *Vzaimodeistvie 3-aroil-1N-pirrolo[2,1-s][1,4]benzoksazin-1,2,4-trionov s tiofenami Gevalda* [Reactions of 3-aroil-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxasine-1,2,4-triones with Gewald thiophenes] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 416–421 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-416-421.

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

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

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

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

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

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

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

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

ОФОРМЛЕНИЕ СТАТЬИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ПРИМЕР ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЬИ

УДК 542.8

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

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

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

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

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

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

Perm State University, Perm, Russia

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

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

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

ОФОРМЛЕНИЕ БИБЛИОГРАФИЧЕСКОГО СПИСКА

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

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

Примеры:

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

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

Пример:

References

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

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

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

Пример:

Об авторах

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

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

About the authors

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

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

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 9 (2019)

Выпуск 4

Редактор *Е.В. Шумилова*
Корректор *В.Е. Пирожкова*
Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*
Онлайн-редакция *Н.С. Кистанова*
Дизайн обложки *И.В. Машевская*

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

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

Подписано в печать . Выход в свет

Формат 60x84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 13,02. Тираж 500 экз. Заказ



Издательский центр

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

Типография

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

Подписной индекс журнала в каталоге «Пресса России» 41026

Распространяется бесплатно и по подписке