

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

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

Главный редактор:

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

Редакционный совет

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Редакционная коллегия

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Chief Editor:

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

Editorial Board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Editorial Staff:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

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

Разработка спектрофотометрической методики определения ионов Cu(II) с N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(*n*-тозил)гидразином в аммиачных средах 103

А.М. Драчев, С.А. Денисова, А.Е. Леснов

Комплексообразование эриохромцианина R с ионами алюминия и железа (III) в присутствии ПАВ 114

И.А. Стариченко, М.И. Дёгтев, Ю.Б. Ельчищева, П.В. Мельников

Экстракция макроколичеств ионов скандия (III) в расслаивающейся системе антипирин – бензойная кислота – вода без применения органических растворителей 126

Е.С. Драчева, Т.В. Шаврина, Е.В. Шкляева, Г. Г. Абашев

Синтез и оптические свойства новых 4-замещенных пиримидинов- хромофоров D-A типа 139

В.И. Кичигин

Об экстремумах на зависимости сопротивления переноса заряда в реакции выделения водорода от потенциала электрода 154

CONTENTS

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

Development of a spectrophotometric method for determination of ions Cu (II) with N- (2-hydroxybenzoyl) -N' - (p-tosyl) hydrazine in ammonia media 103

A.M. Drachev, S.A. Denisova, A.E. Lesnov

Complexation of eriochromcyanine r with aluminum and iron (iii) ions in the presence of surfactants 114

I.A. Starichenko, M.I. Degtev, Y. B. Elchishcheva, P.V. Melnikov

Extraction of macro quantities of scandium (III) in antipyrine – benzoic acid – water segregate system without the use of organic solvents 126

E.S. Drachjova, T.V. Shavrina, E.V.Shklyueva, G. G. Abashev

Synthesis and optical properties of new 4-substituted pyrimidines -D-A type chromophores 139

V.I. Kichigin

On the extrema on the potential dependence of the charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction 154

УДК 547-386, 543.422.3

DOI 10.17072/2223-1838-2021-2-103-113

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

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**РАЗРАБОТКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ
Cu(II) С N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'-(p-ТОЗИЛ)ГИДРАЗИНОМ
В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ**

Разработана спектрофотометрическая методика определения ионов Cu (II) с N-(2-гидроксибензоил)-N'-(p-тозил)гидразином (ГБСГ) в аммиачных средах. Найдены оптимальные условия образования комплексного соединения: pH комплексообразования; оптимальное время развития окраски; количество фотометрического реагента. В оптимальных условиях комплексообразования ГБСГ с ионами Cu (II) ($\lambda = 401$ нм, pH = 9,2, $\tau = 30$ мин, $V_{\text{ГБСГ}} = 3,75$ мл) построен градуировочный график. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 0,13 до 1,59 мг Cu(II)/25 мл. Истинный молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения ГБСГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде составил 1480. Методами насыщения, сдвига равновесий и кондуктометрического титрования определены молярные соотношения в растворе комплексного соединения – [Cu(II)]:[ГБСГ] = 1:1. По методу Бабко рассчитана условная константа устойчивости комплекса ГБСГ с ионами Cu (II) и она составила - $4,53 \cdot 10^{16}$. Методом математической статистики определены сходимость и правильность разработанной спектрофотометрической методики.

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

Поступила в редакцию 26.04.2021; после доработки 27.05.2021; принята к публикации 1.06.2021

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

Perm State University, Perm, Russia

**DEVELOPMENT OF A SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF IONS
Cu (II) WITH N- (2-HYDROXYBENZOYL) -N '-(p-TOSIL) HYDRAZINE IN AMMONIA MEDIA**

A spectrophotometric method for the determination of Cu (II) ions with N- (2-hydroxybenzoyl) -N '-(p-tosyl) hydrazine (GBSH) in ammonia media has been developed. The optimal conditions for the formation of a complex compound have been found: pH of complexation; optimal time for color development; the amount of photometric reagent. Under optimal conditions of complexation of GBSG with Cu (II) ions ($\lambda = 401$ nm, pH = 9.2, $\tau = 30$ minutes, $V_{\text{GBSG}} = 3.75$ ml), a calibration graph is constructed. The Bouguer-Lambert-Beer law is fulfilled in the range from 0.13 to 1.59 mg Cu (II) / 25 ml. The true molar light absorption coefficient of the complex compound of HBSG with Cu (II) ions in the ammonia medium was 1480. The molar ratios in the solution of the complex compound \square [Cu (II)]: [HBSG] = 1: 1 were determined by saturation, equilibrium shift and conductometric titration. According to Babko's method, the conditional constant of stability of the GBSG complex with Cu (II) ions was calculated and it was - $4.53 \cdot 10^{16}$. The convergence and correctness of the developed spectrophotometric technique were determined by the method of mathematical statistics.

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

Received 26.04.2021; revised 27.05.2021; accepted 1.06.2021

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



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

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

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

Ацилсульфонилгидразины исследованы в качестве собирателей для ионной флотации цветных металлов. На модельных растворах изучены закономерности флотационного извлечения ионов Cu (II), Co (II) и Ni (II) из аммиачных растворов с реагентами ряда N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразинов $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$, где $R = C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_{12}H_{25}$ [3]. Установлено, что применение растворов реагентов в 0,1 моль/л KOH позволяет достичь высокой степени извлечения (до 99,9 %) при ионной пневматической флотации цветных металлов в одну ступень при pH 5,5–11,0 для ионов Cu (II); Co (II) – 9,0–11,0; Ni (II) – 8,0–11,5. Для флотационного извлечения ионов М (II) достаточно 5 мин. При увеличении длины ацильного радикала степень флотационного извлечения М (II) возрастает. Это связано, по-видимому, с уменьшением растворимости комплексов и увеличением их флотоактивности в ряду исследуемых реагентов с ростом длины радикала. Таким образом, показана перспективность применения ацилсульфонилгидразинов в качестве флотореагентов для ионов цветных металлов.

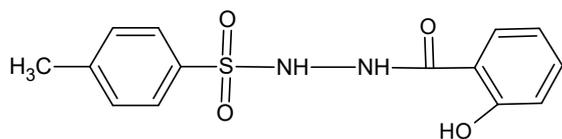
Синтезированы и проанализированы с помощью элементного анализа, ЯМР-, ИК-Фурье-спектроскопии, жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией, спектрофотометрии УФ- и видимой области, магнитной восприимчивости, РСА и кондуктометрии N-ацетил-N'-(пропилсульфонил)гидразин, N-ацетил-N'-(бутилсульфонил)гидразин,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

Авторами [6] изучены условия комплексообразования сульфонилгидразидов на основе α -разветвленных трет-карбоновых кислот, в частности N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразина (НППТ) с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) в аммиачных растворах. Методами насыщения, сдвига равновесий, пересечения кривых, а также кондуктометрического титрования в растворе найдены соотношения в комплексах [Cu (II)] : [НППТ] = 1 : 1 и 1 : 2. Осуществлен синтез комплексного соединения состава Cu(НППТ)₂ и выполнено рентгеноструктурное исследование выращенного монокристалла. Образование пятичленных металлоциклов происходит за счет ковалентного связывания иона Cu (II) с азотом сульфамидной группы и координации по кислороду карбонильной группы.

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

Объекты и методы

Исследуемый реагент можно представить следующей формулой:



В работе использовали стандартный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л этанольный раствор ГБСГ, точную

концентрацию которого устанавливали кондуктометрическим титрованием $0,1$ моль/л раствором КОН [7]; стандартный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор сульфата меди (II), точную концентрацию которого определяли комплексонометрическим титрованием [8]; стандартный $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор ЭДТА; ацетатный буферный раствор (рН ~ 5); растворы аммиака (моль/л: 2,0; 1,0; 0,1); спиртовой 0,1 % раствор ПАН; растворители: этиловый спирт, хлороформ.

Для изучения реакции комплексообразования N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(*n*-тозил)гидразина с ионами Cu (II) проводили спектрофотометрическое исследование на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения рН растворов измеряли на рН-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Для определения молярных соотношений [Cu (II)] : [ГБСГ] и точной концентрации реагента выполняли кондуктометрическое титрование на кондуктометре SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo, Швейцария).

Методика изучения реакции комплексообразования ГБСГ с ионами Cu(II) в аммиачных средах

Реакцию комплексообразования ГБСГ с ионами Cu (II) проводили в аммиачной среде с целью создания необходимых значений рН рабочих растворов (для диссоциации реагента) и для предотвращения выпадения труднорастворимых гидроксокомплексов металлов (в случае применения щелочей).

В мерную колбу на 25,0 мл помещали $2,5$ мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II), затем добавляли необходимое количество $2,0$ моль/л

раствора аммиака до образования растворимого в воде аммиачного комплекса, вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Полученный раствор приобретал темно-зеленый (оливковый) цвет, что свидетельствовало об образовании комплексного соединения.

Природу образующего комплексного соединения ионов Cu (II) с ГБСГ доказывали экстракцией комплекса в органическую фазу (хлороформ) [9]. Для этого окрашенный комплекс количественно переносили в делительную воронку и экстрагировали 5,0 мл хлороформа. Время экстракционного равновесия составляло 5 мин. После расслаивания (в случае плохого расслаивания добавляли NaCl) проводили реэкстракцию: добавляли к органической фазе 5,0 мл 1 моль/л раствора H_2SO_4 и встряхивали 5 мин. Содержание ионов Cu (II) в водной и органической фазах определяли комплексонометрическим титрованием в присутствии ацетатного буферного раствора (pH ~ 5) и 0,1% индикатора ПАН.

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

Для изучения влияния pH на процесс комплексообразования ГБСГ с ионами Cu (II) в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II), затем добавляли различные количества раствора аммиака с концентрациями 0,01; 0,1; 2,0 моль/л для создания необходимого значения pH в интервале от 5,5 до 12. Затем вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Оптическую плотность окрашенных

растворов измеряли на фоне холостого опыта на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны $\lambda = 401$ нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 1,0 см.

**Влияние избытка реагента
на комплексообразование
ГБСГ с ионами Cu (II)**

Влияние избытка реагента на процесс комплексообразования ГБСГ с ионами Cu (II) изучали методом насыщения. В мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II), добавляли 2,0 мл 0,1 моль/л раствора аммиака (для создания pH ~ 9,2) и переменное количество $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора ГБСГ – 1,25; 2,5; 3,75; 5,0; 6,25 и 7,5 мл, создавая, таким образом, соотношения [Cu (II)] : [ГБСГ], равные 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5. Полученные растворы доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Исследование проводили экстракционно-фотометрическим методом. Для этого окрашенный комплекс количественно переносили в делительную воронку и экстрагировали 5,0 мл хлороформа. Оптическую плотность экстрактов измеряли на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны $\lambda = 401$ нм.

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

Условную константу устойчивости комплекса определяли по методу Бабко [10] по следующей методике: в мерные колбы емкостью 25,0 мл вводили 2,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II), добавляли 2,0 мл 0,1 моль/л раствора аммиака (pH ~ 9,2) и 2,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора ГБСГ для создания соотношения [Cu(II)]:[ГБСГ] = 1:1. Полученные растворы доводили до метки дистиллиро-

ванной водой и тщательно перемешивали. Оптическую плотность растворов измеряли на фоне холостого опыта при длине волны $\lambda = 401$ нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 1,0 см. Затем растворы комплексов и холостые опыты последовательно разбавляли в 4 и 6 раз. Измеряли оптическую плотность растворов после каждого разбавления, увеличивая толщину кюветы в 4 и 6 раз.

Результаты и обсуждения

Продуктом фотометрической реакции ГБСГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде является раствор темно-зеленого (оливкового) цвета, что свидетельствует об образовании комплексного соединения. Природу образующего комплексного соединения ионов Cu (II) с ГБСГ в аммиачной среде доказывали в варианте «экстракция – реэкстракция».

Степень извлечения (E, %) рассчитывали по формуле:

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

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

Степень извлечения (около 100%) подтверждает образование комплексного соединения ионов Cu(II) с ГБСГ. Так как в результате реакции образовался растворимый комплекс, то интересно было разработать методику спектрофотометрического определения ионов Cu (II) в аммиачной среде с целью определения Cu (II) в продуктах флотации [11].

Для определения оптимальной длины волны и pH комплексообразования ГБСГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде были сняты спектры

поглощения в интервале pH раствора от 5 до 11,5. Зарегистрированные спектры были идентичные по форме и показали максимум поглощения при длине волны $\lambda = 401$ нм. Зависимость комплексообразования ГБСГ с ионами Cu (II) от $\text{pH}_{\text{равн}}$ представлена на рис.1. Из рисунка видно, что оптимальный интервал pH комплексообразования составляет от 7,7 до 10,0. Для дальнейших исследований было выбрано значение $\text{pH} \sim 9,2$, что соответствует 2,0 мл 0,1 моль/л раствора аммиака.

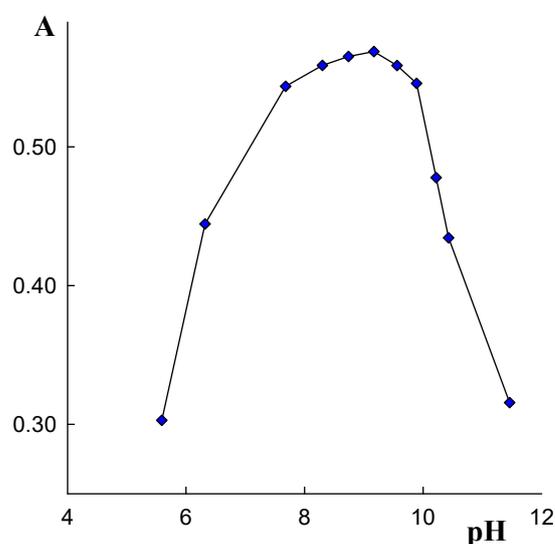


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от $\text{pH}_{\text{равн}}$: $C_{\text{Cu(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{ГБСГ}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 401$ нм; $l = 1,0$ см

По вышеописанной методике исследовали зависимость комплексообразования ГБСГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде от времени развития окраски комплекса (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что комплексное соединение ГБСГ с ионами Cu (II) образуется сразу и окраска комплекса устойчива в течение 25–30 мин. По истечении этого времени оптическая плотность начинает возрастать, что, возможно, свидетельствует об образовании нового комплексного соединения с большим числом координированных лигандов.

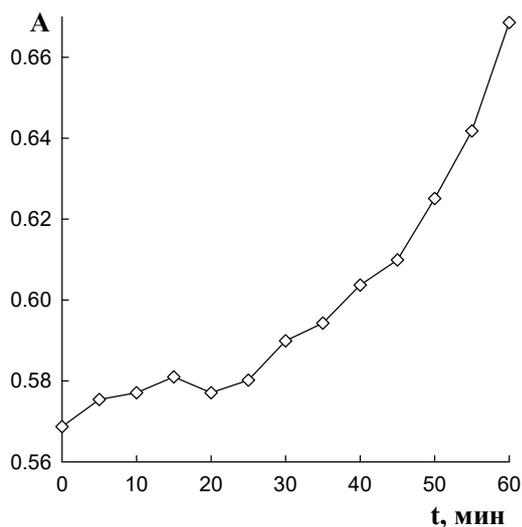


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов от времени: $C_{Cu(II)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ГБСГ} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 401$ нм; $l = 1,0$ см; pH = 9,2

Зависимость оптической плотности окрашенных комплексов от концентрации добавленного раствора ГБСГ представлена на рис. 3. Оптимальный объем реагента составил 3,75 мл. При обработке кривой насыщения было доказано молярное соотношение $[Cu(II)] : [ГБСГ] = 1 : 1$.

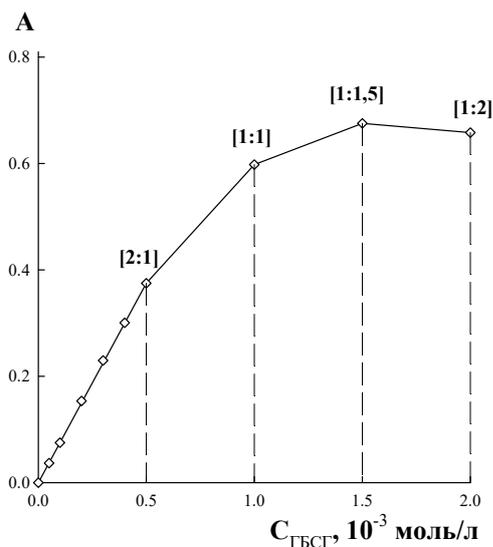


Рис. 3. Влияние избытка реагента на комплексообразование $Cu(II)$ с ГБСГ в аммиачной среде: $C_{Cu(II)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH=9,2; $\lambda = 401$ нм; $l = 1,0$ см

При оптимальных условиях комплексообразования ГБСГ с ионами $Cu(II)$ ($\lambda = 401$ нм, pH = 9,2, $\tau = 30$ мин, $V_{ГБСГ} = 3,75$ мл) был построен градуировочный график. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 0,13 до 1,59 мг $Cu(II)$ /25 мл. (рис. 4). По градуировочному графику был рассчитан кажущийся молярный коэффициент светопоглощения, который составил 327.

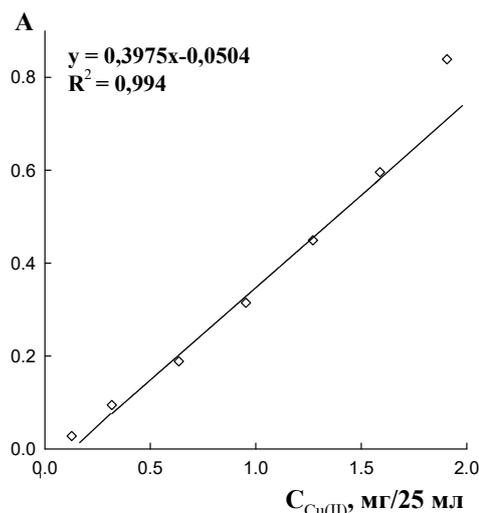


Рис. 4. Градуировочный график для определения $Cu(II)$ с ГБСГ в аммиачной среде:

$C_{Cu(II)}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{ГБСГ} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 401$ нм; pH = 9,2; $\tau = 30$ мин; $l = 1,0$ см

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

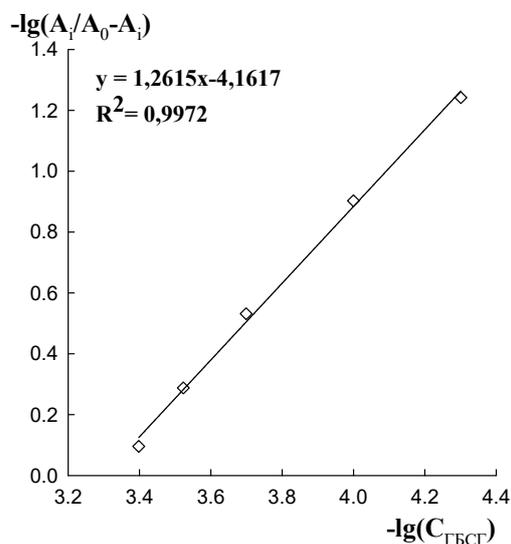
$$\epsilon_K = \frac{1}{l} \cdot \left\{ \frac{A'' \cdot [(C_R'')^n - (C_R')^n]}{C_M \cdot [(C_R'')^n - (A''/A') \cdot (C_R')^n]} \right\}$$

Истинный молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения ГБСГ с ионами $Cu(II)$ в аммиачной среде составил 1480.

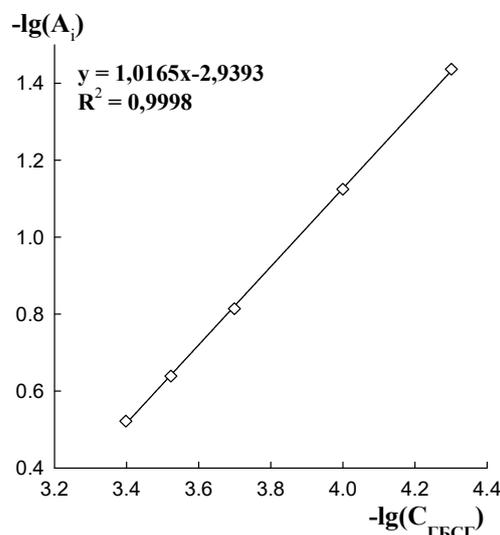
Следующим этапом исследования было установление молярных соотношений $[Cu(II)] : [ГБСГ]$. Ранее по кривой насыщения было установлено молярное соотношение $[Cu(II)] :$

[ГБСГ] = 1 : 1. Для подтверждения молярных соотношений кривая насыщения была обработана по методу сдвига равновесий (рис. 5, а) и методу Бенга–Френча (рис. 5, б) [13]. По ре-

зультатам исследования тангенс угла наклона (n) составляет 1,26 и 1,02. Полученные зависимости подтверждают молярное соотношение [Cu (II)] : [ГБСГ] = 1:1.



а



б

Рис. 5. Определение молярных соотношений [Cu(II)]:[ГБСГ] методом сдвига равновесий (а) и методом Бенга–Френча (б)

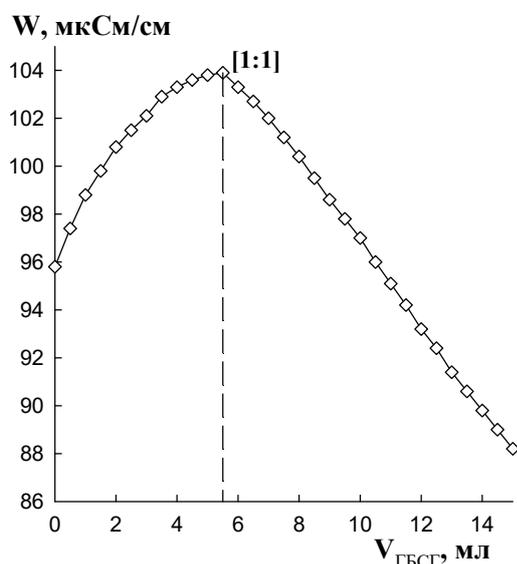


Рис. 6. Зависимость электропроводности раствора (W) CuSO₄ от объема введенного ГБСГ

$$C_{\text{исх}}(\text{ГБСГ}) = C_{\text{исх}}(\text{CuSO}_4) = 1,0 \cdot 10^{-2};$$

$$V(\text{CuSO}_4) = 5,0 \text{ мл}, V_{\text{общ}} = 75 \text{ мл},$$

$$\text{pH} = 8,7 \text{ (аммиачная среда)}, [\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:2$$

Изучение равновесий при комплексообразовании ГБСГ с ионами Cu (II) в аммиачной

среде проводили также методом кондуктометрического титрования (рис. 6). На основании полученных данных можно предположить образование комплексов в растворе с молярным соотношением [Cu (II)] : [ГБСГ] = 1 : 1.

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

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

где q – разбавление; $\Delta = (A - A_q) / A$ – отклонение от основного закона светопоглощения, A и A_q – оптические плотности исходного и разбавленного растворов, C_M – концентрация ионов металлов после разбавления раствора;

n – количество координированных лигандов, найденных методом молярных отношений.

Условная константа устойчивости исследуемого комплексного соединения составляет $\beta_{MR_{ли}} = 4,53 \cdot 10^{16}$. Константа устойчивости аммиачного комплекса ионов Cu (II) – $\beta_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 1,07 \cdot 10^{12}$ [14]. Это является доказательством достаточной устойчивости комплекса ГБСГ с ионами Cu (II) по сравнению с исходным аммиачным комплексом Cu (II) и подтверждает приоритетность протекания реакции комплексообразования Cu (II) с исследуемым реагентом.

Сходимость результатов спектрофотометрических измерений была определена методом математической статистики и представлена в таблице. Удовлетворительная относительная ошибка фотометрического определения говорит о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов Cu (II) после флотационного обогащения.

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

Введено Cu (II), мг/25 мл	Найдено Cu (II), мг/25 мл	S	Относительная ошибка, %
0,7202	$0,6994 \pm 0,0105$	0,0085	2,89

Заключение

1. Проведена фотометрическая реакция ионов Cu (II) с N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(*n*-тозил)гидразином в аммиачной среде и доказана возможность разработки спектрофотометрической методики для определения Cu (II) в продуктах флотации в качестве дополнения к атомно-эмиссионному анализу.

2. Определены условия реакции комплексообразования ГБСГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде – рН образования комплекса; время развития окраски, количество реагента, необходимое для количественного связывания ионов Cu (II).

3. В оптимальных условиях построен градуировочный график. Определены интервалы выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера. По градуировочному графику рассчитан кажущийся средний молярный коэффициент светопоглощения. По кривой насыщения рассчитан истинный молярный коэффициент светопоглощения.

4. Методами насыщения, сдвига равновесий, кондуктометрического титрования найдены молярные соотношения [Cu (II)] : [ГБСГ].

5. По методу Бабко определена условная константа устойчивости комплексного соединения ионов Cu (II) с ГБСГ в аммиачной среде.

6. Сходимость результатов измерений и относительная погрешность разработанной спектрофотометрической методики были определены методом математической статистики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлэу Н.В., Луков В.В. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразина // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2831–2843.
2. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радусhev А.В., и др. Комплексообразование N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразинов с

- ионами цветных металлов в аммиачных средах // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 112–116.
3. Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Воронкова О.А., и др. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(*n*-толуол-сульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 12. С. 754–759.
 4. Özdemir Ü.Ö., Aktan E., İlbiz F., et al. Characterization, antibacterial, anticarbonic anhydrase II isoenzyme, anticancer, electrochemical and computational studies of sulfonic acid hydrazide derivative and its Cu(II) complex // *Inorganica Chimica Acta*. 2014. Vol. 423B. P. 194–203.
 5. Alyar S., Alyar H., Ozdemir U.O., et al. Synthesis, characterization, antibacterial activity and quantum chemical studies of N'-Acetyl propane sulfonic acid hydrazide // *Journal of Molecular Structure*. 2015. Vol. 1094. P. 237–245.
 6. Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Чеканова Л.Г. Комплексообразование N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразина с ионами Cu (II), Co (II), Ni (II) и Zn (II) в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, № 4. С. 50–59.
 7. Радусhev А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю., Сазонова Е.А. Определение гидразидов и 1,2-диацилгидразинов алифатических карбоновых кислот кондуктометрическим титрованием // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, №5. С. 496–499.
 8. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
 9. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
 10. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: Наукова думка, 1955. 328 с.
 11. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
 12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
 13. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
 14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- References**
1. Kogan, V.A., Zelentsov, V.V., Gerbeleu, N.V. and Lukov, V.V. (1986), “Modern concepts of the structure of coordination compounds of transition metals with organic derivatives of hydrazine”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 31, no. 11, pp. 2831–2843 (in Russian).
 2. Chekanova, L.G., Voronkova, O.A., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and Baigacheva, E.V. (2013), “Complexation of N-acyl-N'-(*p*-toluenesulfonyl) hydrazines with non-ferrous metal ions in ammonia media”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 112–116 (in Russian).
 3. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Baigacheva, E.V. and Alekhina, Yu.V. (2011), “Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions with N-acyl-N'-(*p*-toluene-sulfonyl) hydrazines”, *Chemical technology*, vol. 12, no. 12, pp. 754–759 (in Russian).

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

Об авторах

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

About the authors

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

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

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

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

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

Информация для цитирования:

Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Разработка спектрофотометрической методики определения ионов Cu(II) с N-(2-гидроксибензоил)-N'-(p-тозил)гидразином в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 103–113. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-103-113.

Elchishcheva Yu.B., Gorbunova K.S., Pavlov P.T. *Razrabotka spektrofotometricheskoi metodiki opredeleniia ionov Cu(II) with N-(2-gidroksibenzoil)-N'-(p-tozil)gidrazinom v ammiachnykh sredakh* [Development of a spectrophotometric method for determination of ions Cu (II) с N- (2-hydroxybenzoyl) -N '-(p-tosil) hydrazine in ammonia media] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 2. P. 103–113 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-2-103-113.

УДК: 542.422.3

DOI 10.17072/2223-1838-2021-2-114-

А.М. Драчев¹, С.А. Денисова¹, А.Е. Леснов^{2,3}¹ – Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия² – Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия³ – Пермский государственный аграрно-технологический университет, Россия**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЭРИОХРОМЦИАНИНА R С ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА (III) В ПРИСУТСТВИИ ПАВ**

Изучено влияние поверхностно-активных веществ различного типа на комплексообразование ионов алюминия и железа (III) с эриохромцианином R. По спектрам светопоглощения красителя и комплексов с ионами металлов без ПАВ и в присутствии катамина АБ, оксифоса Б и синтанола ДС-10 при различных значениях рН и концентрациях ПАВ определены оптимальные условия комплексообразования. Оксифос Б оказывает негативное влияние на спектрофотометрические характеристики комплексов. Синтанол ДС-10 практически не дает изменений. Присутствие катамина АБ приводит к bathochromному сдвигу максимума светопоглощения комплекса, увеличивает контрастность фотометрической реакции и значение коэффициента молярного светопоглощения. Методами насыщения и изомолярных серий определен состав комплексов в отсутствие и в присутствии катамина АБ. Введение катамина АБ увеличивает молярное соотношение металл : реагент в комплексе с 1:2 до 1:3. Методом Бабко определены условные константы устойчивости комплексов, построены градуировочные графики, рассчитаны коэффициенты молярного светопоглощения.

Ключевые слова: эриохромцианин R; катамин АБ; оксифос Б; синтанол ДС-10; комплексы алюминия; комплексы железа (III)

А.М. Drachev¹, S.A. Denisova¹, A.E. Lesnov^{2,3}¹ – Perm State National Research University, Russia² – Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia³ – Perm State Agrarian and Technological University, Russia**COMPLEXATION OF ERIOCHROMCYANINE R WITH ALUMINUM AND IRON (III) IONS IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS**

The effect of various types of surfactants on the complexation of aluminum and iron (III) ions with eriochromcyanine R have been studied. According to the light absorption spectra of the dye and complexes with metal ions without surfactants and in the presence of catamine AB, oxyphos B, and syntanol DS-10 at various pH and the concentration of surfactants determined the optimal conditions for complexation have been determined. Oxyphos B has a negative effect on the spectrophotometric characteristics of the complexes. Syntanol DS-10 has practically no effect. The presence of catamine AB causes a bathochromic shift in the maximum of light absorption of the complex, increases the contrast of the photometric reaction and the value of the extinction coefficient. The composition of the complexes in the absence and in the presence of catamine AB has been determined by saturation and isomolar series methods. The presence of catamine AB increases the molar ratio of metal: reagent in the complex from 1: 2 to 1: 3. By Babko's method, conditional stability constants of the complexes have been determined, calibration curves have been constructed, and molar light absorption coefficients have been calculated.

Keywords: eriochromcyanine R; catamine AB; oxyphos B; synthanol DS-10; aluminum complexes; iron (III) complexes

© Драчев А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е., 2021



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

При разработке спектрофотометрических методов анализа основное внимание уделяют вопросам повышения контрастности, чувствительности и селективности спектрофотометрических реакций. Одним из перспективных направлений по улучшению оптических характеристик цветных реакций является использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), в присутствии которых изменяются реакционная способность, протолитические и таутомерные свойства, экстрагируемость, растворимость органических реагентов и их комплексов с ионами металлов [1, 2]. Применение ПАВ способно существенно улучшить важнейшие характеристики фотометрических методов: почти полностью устраняется влияние светопоглощения самих реагентов ввиду повышения контрастности ($\Delta\lambda$) до 100–200 нм, возрастает чувствительность определений за счет увеличения значения молярного коэффициента светопоглощения (ϵ) до $1 \cdot 10^5$ – $2,5 \cdot 10^5$, а наличие узких, хорошо разрешенных полос светопоглощения комплексов обеспечивает высокую точность определений [3]. Чаще всего с целью модифицирования фотометрических реакций используются катионные ПАВ (КПАВ). Сведений об эффектах, наблюдаемых при введении неионных (НПАВ) или анионных ПАВ (АПАВ), мало.

Как правило, промышленностью выпускаются не индивидуальные ПАВ, а смесь гомологов. Они также служили объектом исследований в качестве модификаторов фотометрических реакций. Например, введение в раствор катамина АБ в концентрациях, близких к ККМ, увеличивает чувствительность и контрастность фотометрических реакций ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуро-

лом S [4], лантана и тулия с ксиленоловым оранжевым [5]. Помимо катамина АБ изучалось влияние анионных ПАВ оксифоса Б и алкилбензолсульфокислоты, неионного ПАВ синтанола ДС-10 на комплексообразование лантана с арсеназо III [6, 7], скандия с ксиленоловым оранжевым [8].

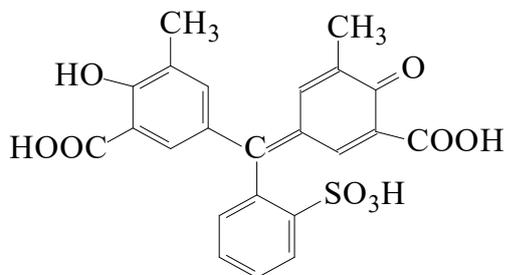
Интерес к этой тематике возрос после разработки нового класса экстракционных систем без органического растворителя на основе ПАВ, расслоение которых на две жидкие фазы происходит в результате высаливания. Для количественного извлечения ионов металлов в этих системах требуется дополнительное введение реагентов комплексообразователей, как неорганических, например тиоцианат-ионов [9, 10], так и органических, например диантипирилалканов [11]. Изучение экстракционных свойств этих систем показало, что многие широко распространенные фотометрические реагенты экстрагируются с высокими значениями коэффициента распределения [12]. Найдены условия количественного извлечения широкого круга ионов металлов с последующим фотометрическим окончанием в системах, использующих ПАВ различного типа: в системах на основе КПАВ (катамина АБ) – свинца с пирогалловым красным и меди с пиридилазонафтолом [13], галлия с пирокатехиновым фиолетовым [14]; на основе НПАВ (синтанола) – кобальта с пиридилазонфтолом [15], алюминия с хромазурином [16], галлия с пирокатехиновым фиолетовым [17]; на основе НПАВ (неонола) – свинца с сульфарсоном [18]; на основе АПАВ (оксифоса Б) – кобальта с пиридилазонафтолом [19]. Изучена экстракция тория смесями анионного ПАВ оксифоса Б с ка-

тионными ПАВ катамином АБ или этомином [20].

Целью настоящей работы является изучение влияния промышленно выпускаемых ПАВ различной природы: катионного типа – катамина АБ, неионогенного – синтанола ДС-10 и анионного – оксифоса Б на спектрофотометрические характеристики комплексов эриохромцианина R (ЭХЦ) с ионами алюминия и железа (III).

Экспериментальная часть

Эриохромцианин R (ЭХЦ) (2''-Сульфо-3,3'-диметил-4-оксифуксон-5,5'-дикарбоновая кислота):



является трифенилметановым красителем, который хорошо известен как реагент для фотометрического определения ряда элементов [21]. Исходный $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор готовили растворением точной навески в воде, подкисленной HCl до pH 2. Растворы 0,1 моль/л $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$ квалификации «ч.д.а.» готовили растворением навески в 0,01 моль/л серной кислоте. Растворы с меньшей концентрацией готовили последовательным разбавлением исходных растворов. Требуемое значение pH устанавливали ацетатно-аммонийными буферными растворами.

В работе использовались следующие ПАВ:

Катамин АБ: катионное поверхностно активное вещество $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, где $n = 10-18$, алкилбензилдиметил аммоний хлорид, прозрачная жидкость от бесцветного

до светло-желтого цвета. Состав, %: основного вещества – 48; третичных аминов – 0,6; солей и третичных аминов – 1,8, ПДК = 0,1 мл/л [22].

Оксифос Б: анионное поверхностно активное вещество $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m]_2POOK$, $n=8-10$, $m=6$ калий бис-(алкилполиоксоэтилен)-фосфат, вязкая непрозрачная жидкость от бесцветного до светло-коричневого цвета с плотностью $1,065 \text{ г / см}^3$, хорошо растворима в воде. Состав: основное вещество 98%, калий 3,0–5,5%; фосфор 2,0–3,5%; Fe 0,05%; влага 1,0%, малотоксичен [23].

Синтанол ДС-10: неионный оксиэтилированный ПАВ $(C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_{10}H$, где $n=10-18$, моноалкилполиэтиленгликоль), белая или желтоватая паста, хорошо растворимая в воде. Состав: основное вещество – 99,0%, вода – 0,5%, зольность – 0,2%, железо – 0,005%, малотоксичен (IV класс опасности), $LD_{50} = 3,9 \pm 0,6 \text{ г/кг}$, ПДК = 20 мг/л [24].

Изучение комплексообразования ионов алюминия и железа (III) с эриохромцианином R в двойных системах и в присутствии ПАВ проводили в мерных колбах на 25 мл. При выполнении исследований придерживаясь следующего порядка смешивания растворов: к раствору реагента добавляли 3 мл соответствующего буферного раствора, раствор соли металла, требуемое количество ПАВ, довели объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали и снимали спектры или измеряли оптическую плотность на фоне воды и на фоне реагента (раствора сравнения, содержащего те же компоненты, что и исследуемый раствор, за исключением иона металла) на спектрофотометре ЮНИКО 1201 или СФ-2000.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб на 25 мл вносили по 1 мл раствора ЭХЦ ($2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 3 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора с рН 6,15, соответствующее количество раствора металла и доводили объем до метки дистиллированной водой. Полученные растворы фотометрировали на фоне раствора реагента в кюветах на 0,5 см при λ 533 нм в случае алюминия и на 1,0 см при λ 557 нм в случае железа. В присутствии ПАВ, перед доведением раствора до метки, добавляли раствор катамина АБ до конечной концентрации $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л в случае алюминия и до $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л в случае железа и фотометрировали на фоне реагента при λ 626 нм λ 643 нм соответственно. Определение железа в присутствии катамина АБ проводили при рН 4,96.

Для определения констант устойчивости комплекса алюминия с ЭХЦ в мерную колбу на 25 мл вносили 1 мл $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора ЭХЦ, 3 мл буферного раствора с рН 6,15, 0,67 мл $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора алюминия и доводили до метки дистиллированной водой (в присутствии ПАВ в мерную колбу на 25 мл вносили 1,5 мл $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора ЭХЦ, 0,3 мл $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора алюминия, добавляли 1 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора катамина АБ и доводили до метки). Затем брали аликвоту полученного раствора и разбавляли в мерных колбах на 25 мл в 4 раза и в 10 раз, предварительно добавляя по 3 мл буферного раствора с рН 6,15 для поддержания постоянного солевого фона. Затем фотометрировали исходный раствор в кювете толщиной 0,5 см, разбавленный в 4 раза раствор – в кювете толщиной 2 см, разбавленный в 10 раз – 5 см.

Результаты и обсуждение

Комплексообразование ионов алюминия с эриохромцианином R в присутствии ПАВ Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов эриохромцианина R с ионами алюминия

В слабокислых средах (рН 4,26–5,15) максимум светопоглощения реагента лежит в интервале 520–540 нм, при более высоких значениях рН происходит гипсохромный сдвиг до 440–450 нм. Максимальное значение оптической плотности наблюдается при рН 7,63. Изменение рН практически не влияет на λ_{\max} комплексов (533–536 нм на фоне раствора реагента), в интервале рН 4–5 контрастность реакций очень низкая, в среде близкой к нейтральной (6,15–7,63) она увеличивается за счет гипсохромного сдвига λ_{\max} реагента. Наибольшая интенсивность светопоглощения комплекса наблюдается при рН 6,15.

Введение катамина АБ в раствор ЭХЦ независимо от значения рН не приводит к существенным изменениям оптических характеристик красителя по сравнению с его водным раствором. При концентрациях катамина АБ меньше $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдались осадки.

Введение катамина АБ в систему ЭХЦ – Al приводит к батохромным сдвигам максимумов светопоглощения (до 92 нм) практически во всем изученном интервале кислотности, существенно увеличивая контрастность реакции. Наиболее высокие значения оптической плотности наблюдаются при значении рН 6,15. При этом значении рН максимальная оптическая плотность наблюдается при концентрации катамина АБ $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Окраска комплексов развивается практически сразу после сливания. Оптическая плотность в двойной систе-

ме практически не меняется в течение двух часов, а в присутствии ПАВ – в течение 30 минут незначительно падает, а после этого времени остается стабильной. Оптические характеристики ЭХЦ и его комплексов с алюминием в присутствии катамина АБ представлены в табл. 1.

Таким образом, оптимальный интервал pH комплексообразования для алюминия ЭХЦ лежит в интервале от 6 до 6,5. Стабильность растворов, значительный батохромный сдвиг (с 533 до 626 нм) и наибольшее увеличение оптической плотности комплексов наблюдаются при введении катамина АБ в концентрации $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что примерно в 3 раза превышает ККМ.

Таблица 1

Оптические характеристики ЭХЦ и его комплексов с алюминием при различных значениях pH и концентрациях катамина АБ ($C_{\text{ЭХЦ}} = 8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Al}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $V_{\text{р-ра}} = 25$ мл; $l = 1$ см; СФ-2000)

pH	$C_{\text{кат}}$, МОЛЬ/Л	λ_{max} ЭХЦ- Kat	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ЭХЦ- Kat	λ_{max} ЭХЦ-Al- Kat	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ЭХЦ-Al- Kat
		на фоне воды		на фоне реагента	
4,26	$1,0 \cdot 10^{-3}$	514	0,69	601	0,57
5,02	$1,0 \cdot 10^{-3}$	527	0,45	611	1,33
5,15	$1,0 \cdot 10^{-3}$	453	0,57	617	2,15
6,15	$1,0 \cdot 10^{-3}$	426	0,60	626	2,33
	$2,6 \cdot 10^{-3}$	441	0,48	611	1,67
	$5,2 \cdot 10^{-3}$	440	0,39	617	1,47
7,47	$1,0 \cdot 10^{-3}$	424	0,66	612	1,74
7,63	$1,0 \cdot 10^{-3}$	427	0,53	626	0,84

Методами изомолярных серий и насыщения при pH 6,15 определен состав комплексов ЭХЦ с алюминием. В отсутствие ПАВ соотношение Al : ЭХЦ = 1:2, что согласуется с имеющимися литературными данными [25]. В присутствии катамина АБ при том же значении pH соотношение Al : ЭХЦ = 1:3.

Для расчета значений коэффициентов молярного светопоглощения (ϵ) были построены градуировочные графики. Уравнения, рассчитанные методом наименьших квадратов:

без катамина АБ: $A = 0,047 \cdot c_{\text{Al}} + 0,003$ ($r = 0,999$);

в присутствии катамина АБ: $A = 0,057 \cdot c_{\text{Al}} - 0,037$ ($r = 0,999$),

где A – оптическая плотность,

c_{Al} – содержание алюминия, мкг в 25 мл фотометрируемого раствора.

Закон Бугера – Ламберта – Бера выполним в интервале концентраций алюминия от 2 до 20 мкг/25 мл. Методом Бабко [26] определены константы устойчивости комплексов (β). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов ЭХЦ с алюминием

Система	λ , нм	ϵ	β
Без катамина АБ	533	$6,5 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^{18}$
В присутствии катамина АБ	626	$6,9 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^{24}$

ЭХЦ не является селективным реагентом и со многими ионами металлов образует интенсивно окрашенные комплексы. Для изучения влияния мешающих ионов на определение алюминия в мерные колбы на 25 мл вводили 1 мл раствора ЭХЦ с концентрацией $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 мл буферного раствора с pH 6,15, 3

мл раствора $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л алюминия с концентрацией, раствор мешающего иона, 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора катамина АБ и довели дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность измеряли в кюветах толщиной 0,5 см при 626 нм.

Определению алюминия не мешают щелочные металлы, двукратные количества кобальта, кальция, небольшие количества меди, бария. Наибольшее мешающее действие оказывают металлы, образующие с ЭХЦ окрашенные соединения, которые поглощают в той же области спектра, что и алюминий, например железо (III) и скандий.

Влияние оксифоса Б на комплексообразование ионов алюминия с эриохромцианином R

Изучение влияния анионного ПАВ оксифоса Б на изменение окраски красителя и его комплекса с ионами алюминия при оптимальном для комплексообразования значении pH показало, что оксифос Б практически не влияет на окраску самого реагента и существенно ослабляет интенсивность окраски комплекса, не изменяя длину волны максимума поглощения. Большие концентрации ПАВ подавляют окраску, как реагента, так и комплекса. Таким образом, в присутствии оксифоса Б фотометрическое определение алюминия с ЭХЦ невозможно.

Влияние синтанола ДС-10 на комплексообразование ионов алюминия с эриохромцианином R

Присутствие в фотометрируемом растворе синтанола ДС-10 практически не сказывается на значении максимума поглощения ЭХЦ, находящегося в интервале 420–450 нм. При этом наблюдается уменьшение оптической плотности растворов реагента примерно

на 25–30%. Добавление ПАВ приводит к появлению второго небольшого максимума в области 530 нм.

Оптическая плотность растворов комплекса алюминия с ЭХЦ в присутствии небольших количеств синтанола ДС-10 несколько возрастает. Сдвига максимума поглощения не наблюдается.

Таким образом, введение невысоких концентраций НПАВ – синтанола-ДС-10 дает гораздо меньший положительный эффект, чем КПАВ – катамина АБ, при этом не оказывает негативного влияния, как АПАВ – оксифос Б.

Изучение комплексообразования ионов железа (III) с эриохромцианином R в присутствии ПАВ

Комплексообразование ионов железа (III) с эриохромцианином R в присутствии катамина АБ

Комплексообразование ЭХЦ с железом (III) начинается с pH ~4, т.е. в более кислой среде, чем с алюминием. Наиболее высокая оптическая плотность у комплексов наблюдается при pH 6,15, контрастность реакции оставляет 116 нм. Присутствие катамина АБ приводит к смещению значения pH, при котором наблюдается наиболее высокое поглощение в более кислую область, с 6,15 до 4,96. В связи с этим, дальнейшее изучение влияния концентраций катамина АБ на оптические характеристики комплексов железа (III) с ЭХЦ изучали, используя буферный раствор с pH 4,96.

При всех используемых концентрациях катамина АБ (табл. 3) происходят батохромные сдвиги максимумов поглощения комплексов. Наибольшие значения оптической плотности наблюдаются при концентрации ПАВ $2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, λ_{\max} комплекса при этом

составляет 643 нм, контрастность реакции 122 нм.

Таблица 3

Оптические характеристики ЭХЦ и его комплексов с железом (III) при различных значениях pH и концентрациях ПАВ (C_{ЭХЦ} = 8,1·10⁻⁵ моль/л; C_{Fe} = 6,4·10⁻⁶ моль/л; V_{р-ра} = 25 мл; l = 1 см; СФ-2000)

pH	C _{кат} моль/л	λ _{max} ЭХЦ- Kat	A _{λmax} ЭХЦ- Kat	λ _{max} ЭХЦ-Fe- Kat	A _{λmax} ЭХЦ-Fe- Kat
		на фоне воды		на фоне реагента	
4,96	5,2·10 ⁻⁴	528	0,8328	658	0,6865
	1,0·10 ⁻³	523	0,6537	642	0,8908
	2,1·10 ⁻³	521	0,6956	643	0,9866
	5,2·10 ⁻³	514	0,6521	635	0,5445
5,7	1,0·10 ⁻³	484	0,4739	645	0,7003
6,15	1,0·10 ⁻³	451	0,4065	654	0,6687

Обнаружены различия в развитии окраски комплекса от времени в зависимости от присутствия катамина АБ. В отсутствии ПАВ (pH 6,15, C_{ЭХЦ} = 8,1·10⁻⁵ моль/л, C_{Fe} = 7,5·10⁻⁶ моль/л, λ = 557 нм, l = 1,0 см) окраска комплекса развивается сразу после сливания, и его оптическая плотность в течение часа незначительно уменьшается с 0,32 до 0,28. В присутствии катамина АБ (pH 4,96, C_{ЭХЦ} = 8,1·10⁻⁵ моль/л, C_{Fe} = 7,5·10⁻⁶ моль/л, C_{кат} = 2,1·10⁻³ моль/л, λ = 643 нм, l = 1,0 см) оптическая плотность возрастает с 0,74 в течение 25 мин до 0,84 и стабилизирует свое значение.

Методами насыщения и изомолярных серий изучено влияние катамина АБ на соотношение Fe : ЭХЦ в комплексах. При pH 6,15 в отсутствии ПАВ это соотношение составило 1:2, а в присутствии ПАВ при pH 4,96 – 1:3.

Построенные градуировочные графики показывают существенное увеличение чувствительности определения железа в присутствии

катамина АБ. Уравнения, рассчитанные методом наименьших квадратов:

без катамина АБ: $A = 0,033 \cdot c_{Fe} + 0,025$ (r = 0,998) (l = 1,0 см; C_{ЭХЦ} = 8,1·10⁻⁵ моль/л; C_{кат} = 2,1·10⁻³ моль/л; λ = 643 нм);

в присутствии катамина АБ: $A = 0,069 \cdot c_{Fe} - 0,071$ (r = 0,999) (l = 1,0 см; C_{ЭХЦ} = 8,1·10⁻⁵ моль/л; λ = 557 нм),

где A – оптическая плотность,

c_{Fe} – содержание железа, мкг в 25 мл фотометрируемого раствора.

Закон Бера выполним в интервале концентраций алюминия от 2 до 12 мкг/25 мл. Методом Бабко определены константы устойчивости комплексов (β). Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов ЭХЦ с железом (III)

Система	λ, нм	ε	β
Без катамина АБ	557	5,4·10 ⁴	2,38·10 ¹⁸
В присутствии катамина АБ	643	8,7·10 ⁴	3,9·10 ²⁴

Изучено влияние некоторых мешающих ионов на определение 10,5 мкг железа (III) с ЭХЦ в присутствии катамина АБ (C_{ЭХЦ} = 8,1·10⁻⁵ моль/л; C_{кат} = 2,1·10⁻³ моль/л; pH 4,96). Не мешают эквимольные количества скандия, кобальта, меди и никеля. По сравнению с определением алюминием, смещение pH в более кислую область увеличило селективность.

Влияние оксифоса Б на комплексообразование ионов железа (III) с эриохромцианином R

Добавление оксифоса Б к раствору комплекса железа (III) с ЭХЦ при pH 6,15 не приводит к смещению длины волны максимума

светопоглощения. Присутствие небольшого количества (1 мл с разбавлением 1:1000) оксифоса Б незначительно увеличивает светопоглощение комплекса. Однако при более высоких концентрациях ПАВ оптическая плотность комплексов постепенно снижается.

**Влияние синтанола-ДС-10
на комплексообразование ионов железа (III)
с эриохромцианином**

Введение НПАВ – синтанола-ДС-10 при всех изученных концентрациях не меняет окраску комплексов (сдвигов максимума светопоглощения не отмечается) и приводит к небольшому увеличению оптической плотности комплексов при pH 6,15.

Заключение

Изучение влияния ПАВ различных типов на реакции комплексообразования эриохромцианина R с ионами алюминия и железа (III) показало, что существенное улучшение оптических характеристик (батохромные сдвиги, повышение чувствительности, контрастности, устойчивости комплексов) происходит лишь в присутствии КПАВ – катамина АБ, НПАВ – синтанол-ДС-10 не оказывает существенного влияния, АПАВ – оксифос Б проявляет негативное действие. Положительное действие катамина АБ объясняется образованием комплексов с большим числом координированных лигандов. Оптимальная концентрация катамина АБ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) примерно в 3 раза превышает критическую концентрацию мицеллообразования.

Финансирование

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

Список литературы

1. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журнал аналитической химии. 2000. Т. 55, № 7. С.679.
2. Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Штыков Л.С. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 7. С.732.
3. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. 76 с.
4. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуолом S в присутствии катамина АБ // Вестник пермского университета. Серия Химия. 2018. Т.8, №1. С. 39–53.
5. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние катамина АБ на комплексообразование лантана и тулия с ксиленоловым оранжевым // Вестник пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, № 1. С. 28–38.
6. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние ПАВ различной природы на спектрофотометрические характеристики комплекса лантана с арсеназо III // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8, вып. 4. С. 412–419.
7. Заболотных С.А., Денисова С.А. Спектрофотометрическое определение лантана (III) с арсеназо III в присутствии алкилбензолсульфокислоты // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2020. Т. 10, вып. 3. С. 268–276.
8. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние ПАВ различной природы на спектрофотомет-

- рические характеристики комплекса скандия с ксиленоловым оранжевым // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 3. С. 240–249.
9. *Леснов А.Е., Денисова С.А., и др.* Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах «вода – катамин АБ – хлорид калия» и «вода – оксифос Б – сульфат аммония» // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, № 4. С. 361–366.
 10. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Останина Н.Н.* Экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающейся системе вода – калий бис-(алкилполиоксиэтилен)фосфат – сульфат аммония // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 8. С. 1124–1128.
 11. *Заболотных С.А., Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция ионов металлов диантипирилалканами в водных расслаивающихся системах на основе алкилбензолсульфокислоты // Вода. Химия и экология. 2017. № 1. С. 73–79.
 12. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю.* Экстракция фотометрических реагентов в системе вода – катамин АБ – хлорид натрия // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2013. Вып. 1 (9). С. 47–54.
 13. *Чухланцева Е.Ю., Денисова С.А., Леснов А.Е.* Экстракция ионов металлов фотометрическими реагентами в системе вода – катамин АБ – нитрат аммония // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8, вып. 3. С. 300–308.
 14. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, вып. 1. С. 39–48.
 15. *Денисова С.А., Кылосова К.В., Елохов А.М., Леснов А.Е.* Разработка экстракционно-фотометрического метода определения кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в системе хлорид натрия – моноалкилполиэтиленгликоль – вода // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, вып. 3. С. 306–313.
 16. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Михеева М.Н.* Применение системы вода – синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония в экстракционно-фотометрическом анализе // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2016. Вып. 2 (22). С. 55–62.
 17. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, вып. 1. С. 39–48.
 18. *Станкова А.В., Елохов А.М.* Концентрирование и определение ионов металлов в системе вода – оксиэтилированный нонилфенол – хлорид натрия в присутствии сульфарсазена // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 1. С. 50–61.
 19. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Останина Н.Н.* Экстракция металлов в системе вода – калий бис-(алкилполиоксиэтилен)-фосфат – сульфат аммония с различными фотометрическими реагентами // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 5. С. 352–357.

20. Денисова С.А., Хомутова А.О., Елохов А.М. Концентрирование органических реагентов и их комплексов с ионами металлов в системах на основе смесей анионных и катионных ПАВ // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2020. Т. 10, вып. 4. С. 338–347.
21. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
22. Филимонова Т.И., Несс Е.И., Беневоленская Л.Н. Инструкция по применению дезинфицирующего средства «Катамин АБ» на предприятиях. ? Общество с ограниченной ответственностью «Химитэк-Н», 2009. 5 с.
23. ТУ 2484-344-05763441-2001 «Поверхностно-активное вещество "Оксифос". Технические условия».
24. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982. 752 с.
25. Тихонов В.Н., Анисимова Т.М. Исследование комплексообразования некоторых элементов с эриохромцианином R // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38, № 5. С. 778.
26. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
1. Shtykov S.N. Surfactants analysis. Main achievements and development trends // Journal of Analytical Chemistry. 2000. Т. 55, N. 7. P. 679. (In Russ.).
2. Shtykov S.N., Goryacheva I.Yu., Shtykov L.S. Micelles and microemulsions in separation and concentration // Journal of Analytical Chemistry. 2003. Vol. 58, N. 7. P. 732. (In Russ.).
3. Neudachina L.K., Petrova Yu.S. The use of surfactants in the analysis. Yekaterinburg: Ural University Press, 2017. 76 p. (In Russ.).
4. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurol S in the presence of catamine AB // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2018. V. 8. N 1. P. 39–53. (In Russ.).
5. Denisova S.A., Lesnov A.E. Effect of catamine AB on complex formation of lanthanum and thulium with xylenol orange // Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. V. 9. N 1. P. 28–38. (In Russ.).
6. Denisova S.A., Lesnov A.E. Effect of surfactants of various nature on the spectrophotometric characteristics of the lanthanum complex with arsenazo III // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2018. V. 8. N 4. P. 412–419. (In Russ.).
7. Zabolotnykh S.A., Denisova S.A. Spectrophotometric determination of lanthanum (III) with arsenazo III in the presence of alkylbenzenesulfonic acid // Bulletin of Perm University. Chemistry series. 2020, V. 10, N. 3. P. 268–276. (In Russ.).
8. Denisova S.A., Lesnov A.E. Influence of surfactants of different nature on the spectrophotometric characteristics of the complex of scandium with xylenol orange // Bulletin of Perm University. Chemistry series. 2019. V. 9. Iss. 3. P. 240–249. (In Russ.).
9. Lesnov A.E., Denisova S.A., Chukhlantseva E.Yu., Zabolotnykh S.A., Ostanina N.N. Gel extraction of thiocyanate metal complexes in “water – katamin AB – potassium chloride” and “water – oxyphos B – ammonium sulfate” exfoliating systems // Chemistry for

- Sustainable Development. 2015. V. 23. N 4. P. 361-366. (In Russ.).
10. Denisova S.A., Lesnov A.E., Kudryashova O.S., Ostanina N.N. Extraction of metal thiocyanate complexes in a water – potassium bis(alkylpolyoxyethylene) phosphate – ammonium sulfate segregating system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60. N. 8. P. 1022–1026.
 11. Zabolotnykh S.A., Lesnov A.E., Denisova S.A. Gel extraction of metal ions with diantipyrylalkanes in aqueous stratified systems based on alkylbenzenesulfonic acid // Water. Chemistry and Ecology. 2017. N. 1. P. 73-79. (In Russ.).
 12. Denisova S.A., Lesnov A.E., Chukhlantseva E.Yu. Extraction of photometric reagents in the water – katamin AB – sodium chloride system // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2013. N 1 (9) P. 47-54. (In Russ.).
 13. Chukhlantseva E.Yu., Denisova S.A., Lesnov A.E. Extraction of metal ions by photometric reagents in the water – katamine AB – ammonium nitrate system // Bulletin of Perm University. Series "Chemistry", 2018. V. 8. N. 3. P. 300–308. (In Russ.).
 14. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation and gel extraction of gallium with pyrocatechol violet in exfoliating water – surfactant – inorganic desalter systems // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2017. V. 7. N 1. P. 39-48. (In Russ.).
 15. Denisova S.A., Kylosova K.V., Elokhov A.M., Lesnov A.E. Development of an extraction-photometric method for the determination of cobalt with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in the sodium chloride – monoalkylpolyethylene glycol – water system // Bulletin of Perm University. Chemistry series. 2017. T. 7. Iss. 3.S. 306-313. (In Russ.).
 16. Denisova S.A., Lesnov A.E., Mikheeva M.N. Application of the system water – syntanol ALM-10 – ammonium sulfate in extraction-photometric analysis // Bulletin of Perm University. Chemistry series. 2016. Iss. 2 (22). P. 55–62. (In Russ.).
 17. Denisova S.A., Lesnov A.E. Complexation and gel extraction of gallium with pyrocatechol violet in exfoliating water – surfactant – inorganic desalter systems // Bulletin of Perm University. Series Chemistry. 2017. V. 7. N 1. P. 39-48. (In Russ.).
 18. Stankova A.V., Elokhov A.M. Concentration and determination of metal ions in the system water - oxyethylated nonylphenol - sodium chloride in the presence of sulfarsazene // Bulletin of Perm University. Chemistry series. 2019. V. 9. Iss. 1. P. 50–61. (In Russ.).
 19. Denisova S.A., Lesnov A.E., Ostanina N.N. Extraction of metals in a water – Potassium bis-(alkylpolyoxyethylene)phosphate – ammonium sulfate system with various photometric reagents // Journal of Analytical Chemistry, 2018. V. 73, N. 5. P. 427–431.
 20. Denisova S.A., Khomutova A.O., Elokhov A.M. Concentration of organic reagents and their complexes with metal ions in systems based on mixtures of anionic and cationic surfactants // Bulletin of Perm University. Chemistry series. 2020.V. 10, N. 4. P. 338-347. (In Russ.).
 21. Lurie Yu.Yu. Analytical Chemistry Handbook. Moscow: Chemistry, 1979. 480 p.
 22. Filimonova T.I., Ness E.I., Benevolenskaya L.N. Instructions for the use of the "Catamin AB" disinfectant at enterprises. Limited Lia-

- bility Company "Himitex-N", 2009. 5 p. (In Russ.).
23. TU 2484-344-05763441-2001 "Surfactant" Охуфос". Specifications".
24. Schoenfeld N., Ethylene Oxide Surfactants. M.: Chemistry, 1982. 752 p.
25. Tikhonov V.N., Anisimova T.M. Investigation of the complexation of some elements with eriochrome cyanine R // Journal of Analytical Chemistry. 1983. V. 38. N. 5. P. 778. (In Russ.).
26. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photometric methods of analysis. L.: Chemistry, 1986. 432 p. (In Russ.).

Об авторах

Драчёв Артем Максимович,
магистр, кафедра аналитической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
электронный адрес?

Денисова Светлана Александровна,
кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
электронный адрес?

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

About the authors

Artem M. Drachev, master of chemistry, Department of Analytical Chemistry. Perm State University, 614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
E-mail: artdr96@gmail.com

Svetlana A. Denisova,
Candidate of Chemistry, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry.
Perm State University,
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
E-mail sw.denisova@yandex.ru

Andrey E. Lesnov
Doctor of chemistry science, senior researcher of laboratory of organic complexing agents, Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Academic Korolev st., 3, Perm, Russia, 614013.
Professor of ecology Department, Perm State Agrotechnology university,
Petropavlovskaya st., 23, Perm, Russia, 614000.
E-mail: lesnov_ae@mail.ru
Tel. 79223099184

Информация для цитирования:

Драчев А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование эриохромцианина R с ионами алюминия и железа (III) в присутствии ПАВ // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 114–125. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-114-125.

Drachev A.M., Denisova S.A., Lesnov A.E. *Kompleksoobrazovanie eriokhromtsianina R s ionami aliuminiia i zheleza (III) v prisutstvii PAV* [Complexation of eriochromcyanine r with aluminum and iron (III) ions in the presence of surfactants] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 2. P. 114–125 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-2-114-125.

УДК 542.61:547.775

DOI 10.17072/2223-1838-2021-2-126-138

И.А. Стариченко, М.И. Дёгтев, Ю.Б. Ельчищева, П.В. Мельников

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, Пермь

**ЭКСТРАКЦИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ СКАНДИЯ (III)
В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ АНТИПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ВОДА
БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Определены оптимальные условия расслаивания водной системы, содержащей антипирин, бензойную кислоту, хлороводородную или азотную кислоты, неорганические высаливатели и воду при 85°C. Образующаяся органическая фаза содержит соль бензоат антипириния, который является фазообразователем. Показано, что концентрация хлороводородной и азотной кислот в интервале 0,01–0,20 моль/л способствует расслаиванию системы, а выше 0,4 моль/л приводит к гомогенизации. Найдены условия количественного или максимального извлечения макроколичеств скандия (III) в исследованных системах и определена их экстракционная емкость. Неорганические высаливатели обеспечивают расслаивание даже в присутствии 0,5 моль/л хлороводородной или азотной кислоты, при этом значительно повышается степень извлечения ионов скандия (III).

Ключевые слова: расслаивающиеся системы; антипирин; бензойная кислота; хлороводородная кислота; азотная кислота; неорганические высаливатели; экстракция; скандий (III).

Поступила в редакцию 02.03.2021; после доработки 12.05.2021; принята к публикации 25.05.2021

I.A. Starichenko, M.I. Degtev, Y. B. Elchishcheva, P.V. Melnikov

Perm State University, Russia, Perm

**EXTRACTION OF MACRO QUANTITIES OF SCANDIUM (III)
IN ANTIPYRINE – BENZOIC ACID – WATER SEGREGATE SYSTEM
WITHOUT THE USE OF ORGANIC SOLVENTS**

The optimal conditions of separation of aqueous system containing antipyrine, benzoic acid, hydrochloric or nitric acids, inorganic salting-out agents, and water at 85 ° C have been determined. The resulting organic phase contains the antipyrinium benzoate salt, which is a phase former. It is shown that the concentration of hydrochloric and nitric acids in the range of 0,01–0,20 mol/l promotes the stratification of the system, and above 0.4 mol l leads to homogenization. The conditions for the quantitative or maximum extraction of macroquantities of scandium (III) in the studied systems were found and their extraction capacity was determined. Inorganic salting-out agents provide separation even in the presence of 0,5 mol/l hydrochloric or nitric acid, while the degree of extraction of scandium (III) ions is significantly increased.

Keywords: segregating system; antipyrine; benzoic acid; hydrochloric acid; nitric acid; inorganic salting-out agents; extraction; scandium (III).

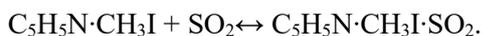
Received 02.03.2021; revised 12.05.2021; accepted 25.05.2021

© Стариченко И.А., Дёгтев М.И., Ельчищева Ю.Б., Мельников П.В., 2021



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

Во второй половине XX столетия были предложены различные варианты экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах без органического растворителя. Без сомнения, можно отметить работы Д. Шляпникова [1–3], в которых показано, что при насыщении диоксидом серы водных растворов иодметилата пиридиния происходит расслаивание с образованием двух жидких фаз. Одна из них – тяжелое «масло» – не смешивается с водой и содержит высокую концентрацию SO₂. Взаимодействие последнего с иодметилатом пиридиния в водном растворе протекает по уравнению [2]:



Образовавшийся малорастворимый комплекс выделяется в виде новой органической фазы (ОФ), в которой соотношение SO₂: иодметилат пиридиния равно 1 : 1. Дальнейшие исследования Д. Шляпникова по распределению катионов металлов в такой системе показали, что в ОФ экстрагируются комплексы Ag, Cu (II), Cd, Hg, Pb, Zn, Sn (II), Bi (III), Sb (III) и Pt (IV). При этом катионы щелочноземельных элементов, Co, Ni, Fe (III), Cr (III) и др. остаются в водном растворе [3].

Следует также указать на работы И. Плетнёва и О. Кальной [4, 5] по применению ионных жидкостей (ИЖ) для экстракции ионов металлов. ИЖ состоят из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов, которые фактически играют роль растворителей. Расслаивание в таких системах происходит в результате ограниченной растворимости двух жидкостей. Природа такой ОФ будет принципиально иной по сравнению с классической жидкостной экстракцией. И если оценивать роль ИЖ в экстракции, то

необходимо указать на ряд проблем, среди которых высокая стоимость метода и малая доступность ИЖ, ограниченность набора анионов, образующих гидрофобные ИЖ, проблема их потерь и трудности утилизации. Поэтому указанные недостатки не позволяют считать ионные жидкости широко распространенными экстрагентами.

Другой тип жидкостной экстракции, предложенный В. Кузнецовым [6, 7] и детально изученный Ф. Лобановым [8], – использование легкоплавких органических реагентов – также не привел к успеху. Поскольку экстракция катионов металлов легкоплавкими экстрагентами осуществляется при повышенной температуре, а при охлаждении ОФ застывает, то для реэкстракции извлеченных катионов применяются токсичные органические растворители. Поэтому безопасность экстракционных процессов оставалась нерешенной.

И, наконец, в 1980-е гг. в работах Ю.А. Золотова и Б.Ф. Мясоедова с сотрудниками [9–11] предложено использовать для экстракции высокомолекулярный полиэтиленгликоль (ПЭГ), серную кислоту и сульфат аммония. Водная фаза, содержащая указанные компоненты в определенных соотношениях их концентраций, расслаивается на две фазы: рафинат и ОФ (которая располагается наверху водной). Органическая фаза, фазообразователем которой был сульфат аммония, представляла собой раствор гидратированного полимера [9, 10], извлекающего микроколичества ($1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) Zn, Cu (II), In (III), Mo (VI), Fe (III) и Co (II). В указанных работах предложена теория экстракции индикаторных количеств ионов металлов, но отсутствуют сведения по извлечению макроколичеств катионов метал-

лов, что не позволяет судить об экстракционной емкости подобных систем [9]. К подобным системам можно отнести и системы на основе неионных ПАВ – синтанолов, синтамидов, анионогенных (оксифос Б) и катионогенных ПАВ (катамин АБ) [12–15].

В 1954–1960-е гг. на кафедре неорганической химии Пермского государственного университета Е. Журавлёвым исследована тройная расслаивающаяся система антипирин (АП) – бензойная кислота (БК) – вода [16–17]. На рис. 1 приведены изотермы растворимости тройной системы АП – БК – H₂O при температурах 363, 373, 408 и 418 К [16].

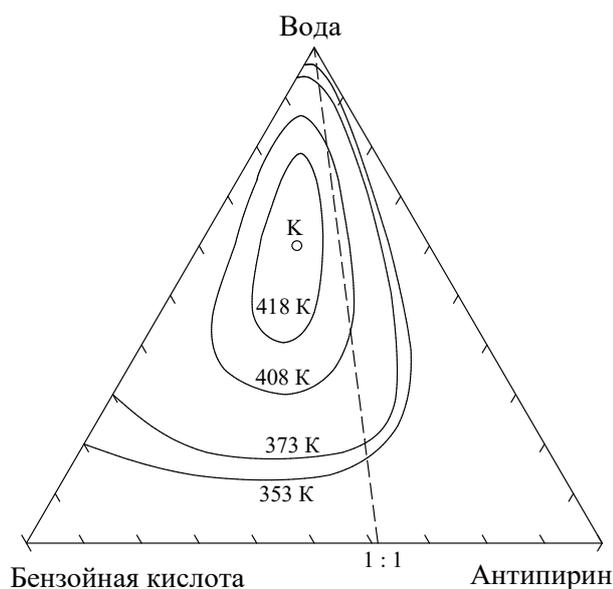


Рис. 1. Изотермы растворимости тройной системы АП–БК–H₂O [16]

Изотермы при 353 и 373 К начинаются от разрывов растворимости двойной системы БК – вода и переходят внутрь призмы тройной системы. Изотермы при 408 и 418 К имеют форму замкнутых кривых. То есть АП является гомогенизатором для двойной расслаивающейся системы вода – БК. Система гомогенизируется при 423 К, верхней критической точке отвечает состав 23 мас. % БК, 17 мас. % АП

и 60 мас. % воды. Взаимодействие АП с БК – это процесс солеобразования, при котором функциональные карбонильные и карбоксильные группы реагируют между собой. Компоненты этой системы склонны к сильной гидратации, поэтому в тройной системе развиты преимущественно гидратационные процессы. Гидратация АП не позволяет стабилизироваться соединению с мольным отношением компонентов АП : БК=1 : 1 в жидкой фазе, а расслаивание в системе БК – H₂O ослабляет взаимодействие ее компонентов. Эти два фактора и высокая полярность БК способствует тому, что между БК и химическим соединением АП – БК состава 1 : 1 усиливается химическое взаимодействие.

Объем образующейся органической фазы будет зависеть как от концентрации реагирующих компонентов, так и от наличия неорганических кислот, например, HCl, HBr, HI, а также их смесей HCl + NaCl, H₂SO₄ + KBr. Поскольку АП более склонен к образованию комплексов внедрения, как катионных, так и смешанных, то можно допустить повышенную его концентрацию в системе по сравнению с органической кислотой. Можно также предположить, что избыток АП, образуя комплексы внедрения первого или второго типа, будет выступать еще и в роли сольватирующего агента указанных комплексов. Это тот случай, когда можно экстрагировать в равной степени как макро- так и микроколичества катионов металлов. В то же время, вследствие высокой гидратированности антипирина, возможно наличие воды в органической фазе. Поэтому в каждой конкретной расслаивающейся системе необходимо будет учитывать ее содержание,

особенно при установлении состава комплексов и расчете количественных характеристик.

В данной работе исследована экстракция скандия (III) в водной расслаивающейся системе антипирин – бензойная кислота – вода.

Экспериментальная часть

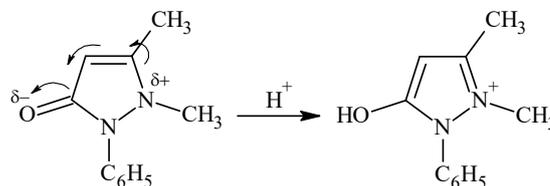
В работе применяли бензойную кислоту и антипирин квалификации «ч.д.а.». Антипирин готовили в виде 2 моль/л раствора в дистиллированной воде. Растворы скандия (III) с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением соответствующих солей ScCl_3 и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ в 0,1 моль/л HCl или HNO_3 . Концентрацию растворов устанавливали комплексометрически [18].

Расслаивание водных систем проводили в градуированных пробирках на 20 или 25 мл с притертыми пробками при нагревании на водяной бане до 358 К. Для этого помещали в пробирки навески бензойной кислоты из расчета 0,15–0,3 моль/л в объеме водной фазы 10 мл. Приливали 1,5 или 2,0 мл 2 моль/л раствора антипирина, при необходимости, вводили HCl или HNO_3 для создания определенной кислотности среды, неорганический высаливатель (NaCl , KCl , NH_4Cl , NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3) и доводили до 10 мл дистиллированной водой. Пробирки помещали в водяную баню, нагревали в течение 15 мин и не менее 5 раз перемешивали содержимое пробирок по 1 мин. После отстаивания водную фазу сливали через фильтр с белой или красной лентой в коническую колбу на 250 мл, а ОФ растворяли в изопропиловом спирте и количественно переносили в коническую колбу для определения ионов скандия (III) комплексометрически в обеих фазах по отдельности [18]. При построении изотермы экстракции в оптимальных

условиях извлечения вводили разные количества 0,10 моль/л и 0,20 моль/л растворов ScCl_3 и $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ соответственно, в объеме водной фазы 10 мл. После расслаивания ОФ растворяли в изопропиловом спирте или CHCl_3 , количественно переносили в мерную колбу на 25 мл, отбирали аликвоты по 5 мл и отдельно определяли ионы скандия комплексометрически и кислотность среды – титриметрически, раствором 0,1 моль/л NaOH с бромкрезоловым зеленым.

Обсуждение результатов

С точки зрения современных теоретических представлений, в молекуле антипирина наблюдается сильный сдвиг электронной плотности вдоль цепи сопряжения двойных связей к кислороду карбонильной группы, за счет чего на атоме кислорода в пятом положении возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме азота во втором положении – частичный положительный заряд [19–22]. Такое строение определяет значительную полярность антипирина и его высокую растворимость в воде. В кислых средах наблюдается протонирование атома кислорода в карбонильной группе. Процесс протекает согласно уравнению



О присоединении протона к карбонильной группе с последующим образованием гидроксогруппы свидетельствуют ИК-спектры солей антипирина, в которых полоса поглощения карбонильной группы 1660 см^{-1} либо совсем исчезает, либо смещается в низкочастотную область более чем на 100 см^{-1} . В области же

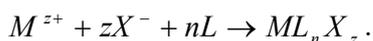
поглощения гидроксогруппы, наоборот, возникают широкие интенсивные полосы (3500–3000 см⁻¹) [20–22].

Существующий в кислых средах катион антипириния со многими анионами, в том числе металлокомплексными, образует ионные ассоциаты:

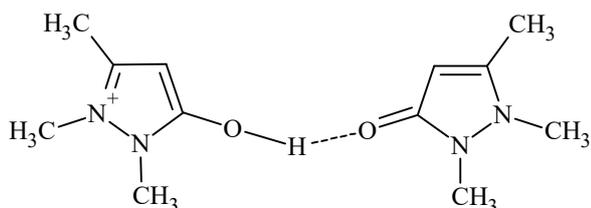


где M^{z+} – ион металла, X^- – однозарядный анион, L – антипирин.

В нейтральной же или слабокислой средах, где равновесие $LH^+ + X^- \rightarrow (LH)X$ сдвинуто влево, образуются комплексы внедрения:



Известны соединения антипирина и аномального состава $(L_2H)_{m-z}[M^{z+} X_m]$. ИК-спектры этих соединений в кристаллическом состоянии практически не отличаются от спектров соединений обычного состава, что свидетельствует о связывании всех молекул антипирина через кислород карбонильной группы. Соединения являются ионными ассоциатами аммониевого катиона диантипириния, в котором возникает межмолекулярная водородная связь между первоначально образовавшимся катионом антипириния и молекулой антипирина [20–22].



Приведенные данные по строению антипирина, его химическим свойствам в кислой или слабокислой средах использованы для объяснения причин расслаивания в системах на его

основе и механизма комплексообразования с ионами металлов в зависимости от кислотности водной фазы.

Для практических целей объем ОФ, полученный в результате расслаивания водной системы АП – БК – Н₂О, зависит от соотношения концентраций АП : БК. Методом изолярических серий было установлено, что максимальный объем ОФ, равный 1,0 мл, достигается при отношении, моль/л: АП : БК=0,3 : 0,3. Уменьшение концентрации АП при постоянной концентрации БК 0,3 моль/л приводит к уменьшению объема ОФ. То же самое наблюдается при уменьшении концентрации БК до 0,15 моль/л при постоянной концентрации АП 0,3 моль/л. Введение HCl или HNO₃ до концентрации в интервале 0,01–0,20 моль/л увеличивает объем ОФ до 1,10–1,15 мл при общем объеме равном 10 мл. Такая же ситуация возникает при введении в систему неорганических высаливателей, например NaCl, NaNO₃, в концентрации 2 моль/л. ОФ содержит соль АП с БК – бензоат антипириния, которая, как было сказано выше, и способствует фазообразованию [16, 17, 23]. Фаза хорошо растворяется в этаноле, изопропиловом спирте, хлороформе; в воде растворение возможно при нагревании [23]. Исследование распределения Sc (III) (0,01 моль/л) в расслаивающейся системе АП – БК – Н₂О от концентрации HCl показало, что максимальное извлечение Sc (III) наблюдается без дополнительного введения HCl (соль ScCl₃ приготовлена на 0,1 моль/л HCl) и не превышает 78,2 %. При этом рН_{равн.} не превышал 2,0 (рис. 2). При увеличении концентрации HCl извлечение скандия уменьшается и при концентрации HCl 0,06 моль/л степень извлечения скандия составляет 68,0 %. В то же время введение в рас-

слаивающуюся систему NaCl в концентрации 1,0 моль/л обеспечивает количественную экстракцию Sc (III) в интервале концентрации HCl 0,01–0,02 моль/л (рис. 2, кривая 2). Такие зависимости $E(\text{Sc}) - C(\text{HCl})$, а также $E(\text{Sc}) - 1,0-2,0$ моль/л NaCl при содержании HCl 0,01 моль/л, по аналогии с работами [19, 22] позволяют допустить извлечение комплексов внедрения.

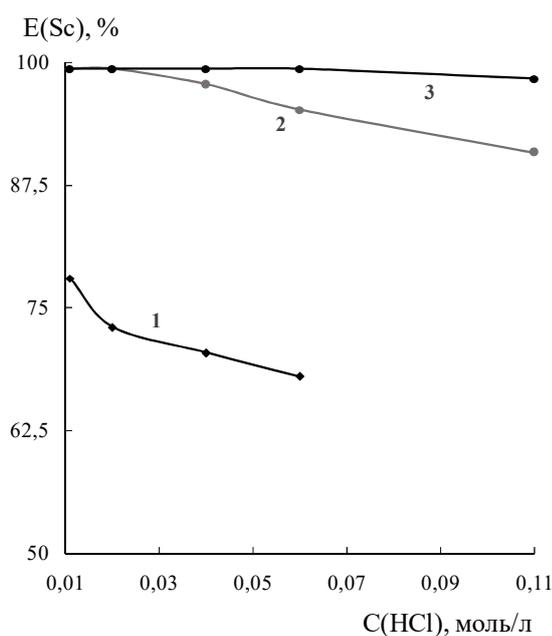


Рис. 2. Влияние концентрации HCl на степень извлечения скандия в расслаивающейся системе AP – BK – ScCl₃ – H₂O без высаливателя (1), в присутствии 1,0 моль/л (2) и 2,0 моль/л NaCl (3).

Данные рис. 2 также свидетельствуют о том, что повышение концентрации NaCl до 2,0 моль/л обеспечивает полноту экстракции скандия (III) в более широком интервале концентраций HCl от 0,01 до 0,08 моль/л. Уменьшение степени извлечения Sc (III) начинается при кислотности среды, равной 0,08 моль/л ($E(\text{Sc}) = 98,9\%$), а при концентрации HCl 0,11 моль/л степень извлечения становится равной 97,1% (рис. 2, кривая 3). При этом гомогенизация системы наблюдается при содержании HCl

более 0,06 моль/л без добавок NaCl (рис. 2, кривая 1).

На рис. 3 приведены данные о влиянии хлоридов калия или аммония на степень извлечения Sc (III) в сравнении с результатами в присутствии NaCl.

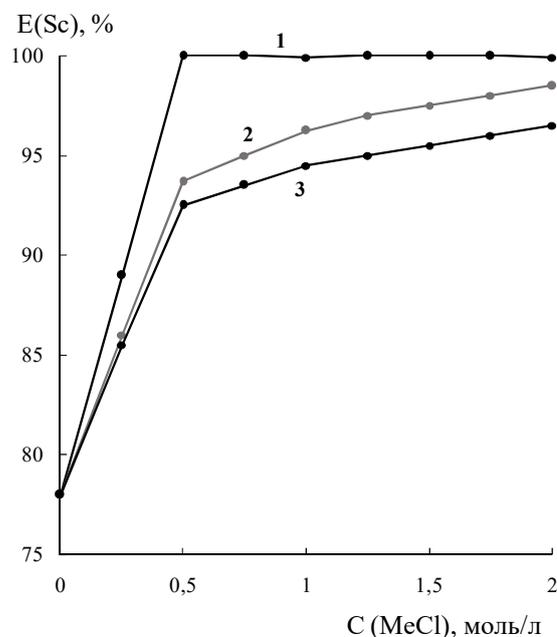


Рис. 3. Влияние высаливателей на извлечение Sc (III) в расслаивающейся системе AP – BK – ScCl₃ – H₂O при концентрации HCl 0,011 моль/л: 1 – NaCl; 2 – KCl; 3 – NH₄Cl

Данные рис. 3 убеждают в эффективности высаливателя NaCl, что объясняется значительной энергией гидратации катиона натрия – 97 ккал/г-ион, по сравнению с K⁺– 79 и NH₄⁺– 72 ккал/г-ион [25]. Поэтому хлорид натрия в большей степени подавляет активность воды, в отличие от K⁺ или NH₄⁺, что способствует большему переходу AP и BK из водной фазы в органическую.

По аналогии с экстракцией хлорида скандия (III) в расслаивающейся системе AP – BK – H₂O исследовано распределение нитрата скандия (III) при той же концентрации компонентов, моль/л: Sc – 0,01; AP – 0,3; BK – 0,3; V_{вф} –

10 мл. Экстракцию проводили из растворов HNO_3 без высаливателя и в присутствии NaNO_3 . Как следует из рис. 4, степень извлечения Sc (III) из растворов азотной кислоты имеет максимальное значение 87,5 % при концентрации HNO_3 равной 0,01 моль/л.

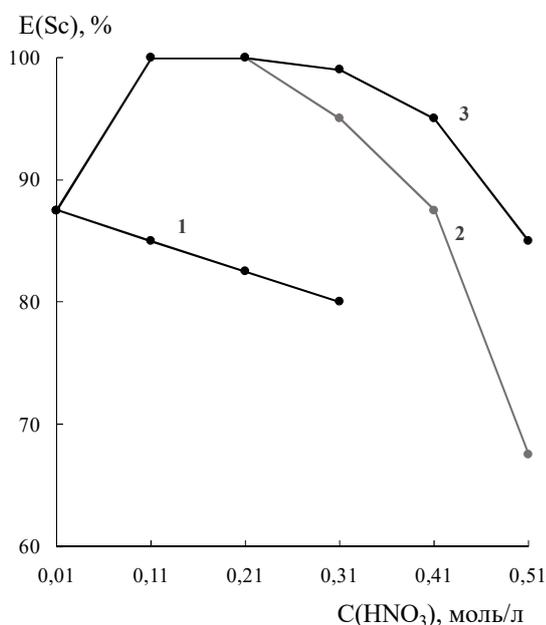


Рис. 4. Зависимость $E(\text{Sc}), \%$ от концентрации азотной кислоты в расслаивающейся системе АП – БК – H_2O без высаливателя (1) и в присутствии 1,0 моль/л NaNO_3 (2) и 2,0 моль/л NaNO_3 (3)

Дальнейшее увеличение концентрации HNO_3 уменьшает извлечение скандия и при содержании HNO_3 равном 0,31 моль/л не превышает 80 %. Экстракция Sc (III) становится количественной при введении в систему NaNO_3 в концентрации 1,0 моль/л. При этом степень извлечения 99,8 % остается постоянной в интервале концентрации HNO_3 от 0,10 до 0,20 моль/л, а при дальнейшем повышении концентрации HNO_3 степень извлечения Sc (III) уменьшается и при 0,5 моль/л HNO_3 извлечение не превышает 68 %. Увеличение концентрации NaNO_3 до 2 моль/л также, как и в случае NaCl , обеспечивает извлечение Sc

(III) в более широком концентрационном интервале HNO_3 (рис. 4, кривая 3).

Влияние других высаливателей KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в сравнении с NaNO_3 показано на рис. 5. Оказалось, что наиболее эффективными при экстракции $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ являются нитраты натрия и магния, обеспечивающие не только полноту экстракции скандия, но и расширение интервала кислотности до 0,30 моль/л. При концентрации HNO_3 более 0,3 моль/л наблюдается уменьшение степени извлечения Sc (III), но при этом не происходит гомогенизация системы АП – БК – HNO_3 – NaNO_3 – H_2O даже при содержании HNO_3 0,5 моль/л. Из приведенных данных следует, что извлечение комплекса в расслаивающейся системе АП – БК – HNO_3 – NaNO_3 – H_2O аналогично результатам хлоридных растворов.

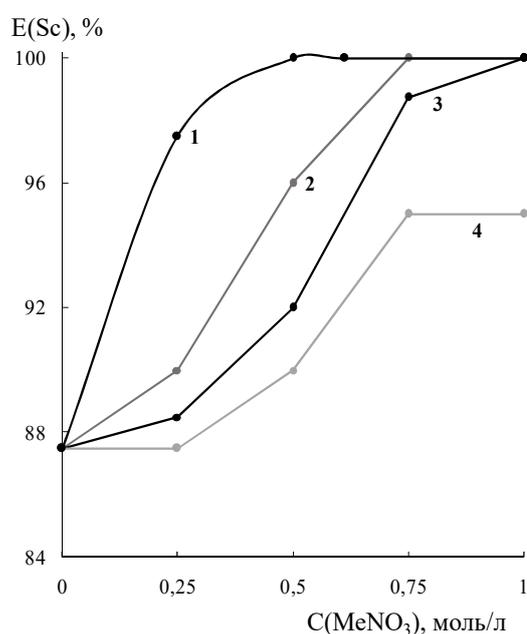


Рис. 5. Влияние высаливателей на извлечение Sc (III) в системе АП – БК – $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ – H_2O при концентрации HNO_3 0,01 моль/л: 1 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 2 – NaNO_3 ; 3 – KNO_3 ; 4 – NH_4NO_3

В оптимальных условиях экстракции солей скандия в расслаивающихся системах с уча-

ствием HCl, NaCl, а также HNO₃ и NaNO₃ построены изотермы экстракции (рис. 6). Полученная зависимость C(Sc)_{оф} – C(Sc)_{вф} для системы с участием HCl и 2 моль/л NaCl свидетельствует о том, что насыщение ОФ достигается при концентрации ScCl₃ в водной фазе, равной 0,095 моль/л. При этом в экстракт переходит 0,080 моль/л Sc (III). Если эту концентрацию Sc³⁺ сравнить с исходной концентрацией АП 0,3 моль/л, то получается соотношение близкое к АП : Sc (III) = 0,3 : 0,1.

В системе с HNO₃ и 2,0 моль/л NaNO₃ насыщение ОФ происходит при концентрации Sc(NO₃)₃ в водной фазе равной 0,12 моль/л. В экстракте в этих условиях найдено 0,102 моль/л Sc³⁺, что соответствует соотношению АП : Sc (III) = 0,3 : 0,1. Из приведенных данных следует, что расслаивающаяся система АП – БК – HNO₃– NaNO₃– H₂O обладает большей экстракционной емкостью, которая в 1,25 раза превосходит хлоридную систему.

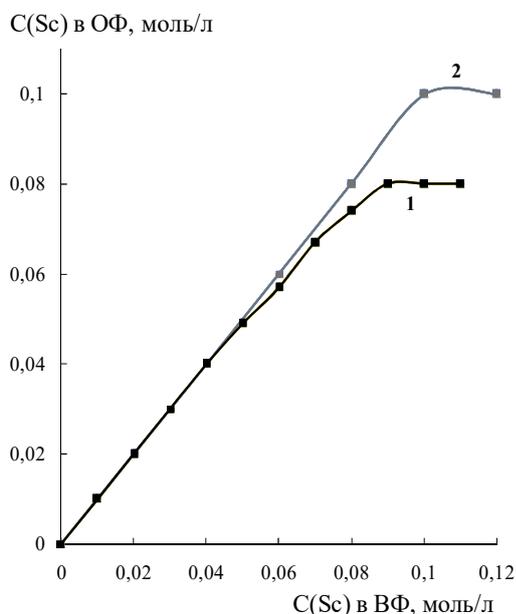
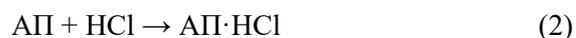


Рис. 6. Изотермы экстракции Sc (III) в системах АП – БК – HCl – H₂O (1) и АП – БК – HNO₃ – H₂O (2); моль/л: C(АП) = C(БК) = 0,3; C(NaCl) = C(NaNO₃) = 2,0; C(HCl) = 0,01; C(HNO₃) = 0,01; V_{вф} = 10 мл

Процессы в расслаивающейся системе АП – БК – H₂O – НХ (где НХ – HCl, HNO₃) можно описать уравнениями:



По аналогии с HCl такие же реакции АП протекают с HNO₃. Согласно уравнению (1), образуется бензоат антипириния, который образует самостоятельную органическую фазу и может служить растворителем. По уравнению (2) получается раствор, который не образует самостоятельной фазы, но увеличивает объем ОФ. Можно допустить, что в ОФ образуется сложный сольват химического соединения (АП·Н)C₆H₅COO·(Н·АП)Cl, который принимает участие в экстракции комплексов в зависимости от механизма комплексообразования.

Результаты изучения извлечения макроколичеств Sc (III) в расслаивающихся систем АП – БК – HCl – MeCl – H₂O, АП – БК – HNO₃ – MeNO₃ – H₂O свидетельствуют о преимуществе исследованных систем перед классической экстракцией с органическими растворителями, которые, как правило, пожароопасны, летучи и токсичны, что влияет как на здоровье человека, так и на окружающую среду. Полученные результаты свидетельствуют о высокой экстракционной емкости изученных систем. Дальнейшее исследование расслаивающихся водных систем с участием антипирина, его производных в присутствии органических и неорганических кислот и высаливателей позволит расширить круг извлекаемых катионов металлов. При этом в равной степени могут решаться вопросы выделения, разделения и определения макроколичеств ионов металлов, а также эффективных схем концентрирования микропримесей химических элементов.

Список литературы

1. Шляпников Д.С. Разделение фаз и комплексобразование в системе вода – SO₂ – иодид N-метилпиридиния // Журнал общей химии. 1970. Т. 40, № 5. С. 956.
2. Шляпников Д.С. Взаимодействие галогеналкилатов азотсодержащих гетероциклов с двуокисью серы в водном растворе // Химия гетероциклических соединений. 1972. № 7. С. 966.
3. Шляпников Д.С. Разделение жидких фаз и распределение металлов в системах вода – иодистые N-алкилпиридинии // Доклады АН СССР. 1977. Т. 236, № 6. С. 1434.
4. Плетнёв И.В., Смирнова С.В., Хачатурян К.С., Зернов В.В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Российский химический журнал. 2000. Т. 48, № 6. С. 51.
5. Кальней О.С. Экстракция галогенидных и тиоцианатных комплексов галлия (III), индия (III) ионными жидкостями // Исследования в области естественных наук. 2012, № 8. URL: <https://science.snauka.ru/2012/08/907> (дата обращения: 12.04.2021).
6. Кузнецов В.И., Серякова И.С. Легкоплавкие экстрагенты в аналитической химии // Журнал аналитической химии. 1959. Т. 14, № 2. С. 161.
7. Кузнецов В.И., Серякова И.В. Экстракционное разделение элементов с применением легкоплавких органических веществ // Заводская лаборатория. 1957. Т. 23, № 10. С. 1176.
8. Лобанов Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ // Итоги науки и техники. Серия Неорганическая химия. М., ВИНТИ АН СССР, 1980. Т. 7. С. 84.
9. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля // Доклады АН СССР. 1983. Т. 273, № 1. С. 107.
10. Зварова Т.И., Шкинев В.М., Воробьева Г.А., и др. Экстракция комплексов металлов с водорастворимыми реагентами в двухфазных водных растворах полиэтиленгликоль – соль – вода – органический реагент // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43, № 1. С. 37.
11. Молочникова Н.П., Френкель В.Я., Мясоедов Б.Ф., и др. Экстракция америция в различных состояниях окисления в двухфазной системе на основе полиэтиленгликоля // Радиохимия. 1983. Т. 29, № 1. С. 39.
12. Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Попова М.А. Фазовые равновесия в системах вода – тиоцианат калия – синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10 // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2011. № 3(3). С. 83.
13. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Денисова С.А., Чепкасова А.В. Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода – хлорид аммония – синтаид-5 // Журнал физической химии. 2008. Т. 82, № 6. С. 1180.
14. Кудряшова О.С., Мохнаткина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия в системах вода – сульфаты щелочных металлов или аммония – оксифос Б // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 10. С. 1712.
15. Кудряшова О.С., Бортник К.А., Чухланцева Е.Ю., Леснов А.Е. Растворимость в системах вода – катамин АБ – хлориды щелоч-

- ных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 290.
16. Журавлёв Е.Ф. О системах с верхней тройной критической точкой // Ученые записки Молотовского университета. 1954. Т.8, № 3. С. 3.
17. Журавлёв Е.Ф. О системах с нижней тройной критической точкой // Журнал общей химии. 1958. Т. 29, № 10. С. 3178.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 390 с.
19. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты: сб. науч. тр. Пермь: Перм. ун-т, 1974. 280 с.
20. Петров Б.И., Рогожников С.И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) // Органические реагенты в аналитической химии: сб. науч. тр. Пермь: ПГУ, 1985. С. 3.
21. Дёгтев М.И., Аликина Е.Н. Физико-химические свойства антипирина и его производных. Пермь: ПГНИУ, 2009. С. 174.
22. Акимов В.К., Бусев А.И., Зайцев Б.Е., Животисцев В.П. О строении соединений антипирина и некоторых его производных с металлами // Журнал общей химии. 1967. Т. 37, № 3. С. 658.
23. Алексеева А.А., Бородулина Н.Д., Дёгтев М.И. Об экстракции макроколичеств железа (III) в расслаивающихся системах антипирин – бензойная (салициловая) кислоты – вода // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, № 1. С. 28.
24. Юминова А.А., Дёгтев М.И., 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.
25. Некрасов Б.В. Основы общей химии: в 2 т. М.: Химия, 1973. Т. 2. 688 с.

References

1. Shlyapnikov D.S. (1970) Razdeleniye faz I kompleksoobrazovaniye v sisteme voda – SO₂ – iodide N-metilpiridiniya [Phase separation and complexation in water – SO₂ – N-methylpyridinium iodide system], *Zhurnal obshchey khimii*, vol. 40, no. 5, p. 956 (in Russian).
2. Shlyapnikov D.S. (1972) Vzaimodeystviye galogenalkilatov azotsoderzhashchik hgeterotsiklov s dvoukis'yu sery v vodnom rastvore [Interaction of haloalkylates of nitrogen-containing heterocycles with sulfur dioxide in aqueous solution], *Khimiya geterotsiklicheskikh soyedineniy*, no. 7, p. 966 (in Russian).
3. Shlyapnikov D.S. (1977) Razdeleniye zhidkikh faz I raspredeleniye metallov v sistemakh voda – iodistyie N-alkilpiridiniya [Separation of liquid phases and distribution of metals in water-iodide N-alkylpyridinium systems], *Doklady AN SSSR*, vol. 236, no. 6, p. 1434 (in Russian).
4. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Khachatryan K.S. and Zernov V.V. (2000) Primeneniye ionnykh zhidkostey v ekstraktsii [The use of ionic liquids in extraction], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, vol.48, no. 6, p. 51 (in Russian).
5. Kal'ney O.S. (2012) Ekstraktsiya galogenidnykh I tiotsianatnykh kompleksov galiya (III), indiya (III) ionnymi zhidkostyami [Extraction of halide and thiocyanate complexes of gallium (III), indium (III) by ionic liquids], *Issledovaniya v oblasti estestvennykh nauk*, vol. 8. Available from: <https://science.snauka.ru>

- /2012/08/907 [Accessed 12th April 2021] (in Russian).
6. Kuznetsov V.I. and Seryakova I.S. (1959) Legkoplavkiye ekstragenty v analiticheskoy khimii [Low-melting extractants in analytical chemistry], *Zhurnal analiticheskoy khimii*, vol. 14, no. 2, p. 161. (in Russian).
 7. Lobanov F.I. (1980) Ekstraktsiya neorganicheskikh soyedineniy rasplavami organicheskikh veshchestv [Extraction of inorganic compounds by melts of organic substances]. In *Ito-gi nauki I tekhniki. Seriya Neorganicheskaya khimiya* [Results of Science and Technology. Series Inorganic Chemistry], VINITI RAN SSSR, Woscow, p. 84. (in Russian).
 8. Kuznetsov V.I. and Seryakova I.V. (1957) Ekstraktsionnoye razdeleniye elementov s primeneniym legkoplavkikh organicheskikh veshchestv [Liquid extraction in the system water solution of salt-water solution of polyethylene glycol], *Zavodskaya laboratoriya*, vol.23, no. 10, p. 1176 (in Russian).
 9. Zvarova T.I., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. and Zolotov Yu.A. Zhidkostnaya ekstraktsiya v sisteme vodnyy rastvor soli – vodnyy rastvor polietilenglikolya [Liquid extraction in the system water solution of salt-water solution of polyethylene glycol], *Doklady AN SSSR*, vol. 273, no. 1, p. 107. (in Russian).
 10. Zvarova T.I., Shkinev V.M., Vorob'yeva G.A., Spivakov B.Ya. and Zolotov Ya.A. (1988) Ekstraktsiya kompleksov metallov s vodorastvorimymi reagentami v dvukhfaznykh vodnykh rastvorakh polietilenglikol' – sol' – voda – organicheskiy reagent [Extraction of metal complexes with water-soluble reagents in two-phase aqueous solutions of polyethylene glycol-salt-water-organic reagent], *Zhurnal analiticheskoy khimii*, vol.43, no. 1, p. 37 (in Russian).
 11. Molochnikova N.P., Frenkel' V.Ya., Myasoyedov B.F., Shkinev V.M. and Spivakov B.Ya. (1983) Ekstraktsiya ameritsiya v razlichnykh sostoyaniyakh okisleniya v dvukhfaznoy sisteme na osnove polietilenglikolya [Extraction of americium in various oxidation states in a two-phase system based on polyethylene glycol], *Radiokhimiya*, vol.29, no. 1, p. 39 (in Russian).
 12. Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E. and Popova M.A. (2011) Fazovyye ravnovesiya v sistemakh voda – tiotsionat kaliya – sintanol DS-10 ili sinatanol ALM-10 [Phase equilibria in systems water – potassium thiocyanate – sintanol DS-10 or sinatanol ALM-10], *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Khimiya*, no. 3(3), p. 83. (in Russian).
 13. Lesnov A.E., Kudryashova O.S., Denisova S.A. and Chepkasova A.V. (2008) Fazovyye i ekstraktsionnyye ravnovesiya v sisteme voda – khlorid ammoniya – sintamid-5 [Phase and extraction equilibria in the water – ammonium chloride – syntamide-5 system], *Zhurnal fizicheskoy khimii*, vol.82, no. 6, p. 1180 (in Russian).
 14. Kudryashova O.S., Mokhnatkina N.N., Lesnov A.Ye. and Denisova S.A. (2010) Fazovyye ravnovesiya v sistemakh voda – sul'faty shchelochnykh hmetallov ili ammoniya – oksifos B [Phase equilibria in systems water - alkali metal sulfates or ammonium - oxyphos B], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol. 55, no. 10, p. 1712 (in Russian).
 15. Kudryashova O.S., Bortnik K.A., Chukhlantseva Ye.YU., Lesnov A.Ye. (2013) Rastvorimost' v sistemakh voda – katamin AB

- khlорidy shchelochnykh metallov ili ammoniya [Solubility in systems water-catamine-AB-chlorides of alkali metals or ammonium], *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, vol.58, no. 2, p. 290 (in Russian).
16. Zhuravlev E.F. (1954) O sistemakh s verkhney troynoy kriticheskoy tochkoй [On systems with an upper triple critical point], *Uchenyye zapiski Molotovskogo universiteta*, vol.8, no. 3, p. 3 (in Russian).
17. Zhuravlev E.F. (1958) O sistemakh s nizhney troynoy kriticheskoy tochkoй [Systems with a lower triple critical point], *Zhurnal obshchey khimii*, vol. 29, no. 10, p. 3178 (in Russian).
18. Lur'ye Yu.Yu. (1967) Spravochnik po analiticheskoy khimii [Analytical Chemistry Handbook], Khimiya, Moscow. (in Russian).
19. Gusev S.I. (ed.) (1974) Diantipirilmetan i ego gomologi kak analiticheskiye reagenty [Diantipyrilmethane and its homologues as analytical reagents], Perm University, Perm (in Russian).
20. Petrov B.I. and Rogozhnikov S.I. (1985) Antipirin kak analiticheskiy reagent [Antipyrine as an analytical reagent], In *Organicheskiye reagenty v analiticheskoy khimii*, Perm University, Perm (in Russian).
21. Degtev M.I. and Alikina E.N. (2009) Fiziko-khimicheskiye svoystva antipirina i ego proizvodnykh [Physicochemical properties of antipyrine and its derivatives], Perm State University, Perm. (in Russian).
22. Akimov V.K., Busev A.I., Zaytsev B.Ye. and Zhivopistsev V.P. (1967) O stroyenii soyedineniy antipirina I nekotorykh ego proizvodnykh s metallami [On the structure of compounds of antipyrine and some of its derivatives with metals], *Zhurnal obshchey khimii*, vol.37, no.3, p. 658 (in Russian).
23. Alekseyeva A.A., Borodulina N.D. and Degtev M.I. (2017) Ob ekstraktsii makrokolichestv zheleza (III) v rasslaivayushchikhsya sistemakh antipirin – benzoynaya (salitsilovaya) kisloty – voda [Extraction of iron (III) macroquantities in exfoliating systems antipyrine – benzoic (salicylic) acid – water], *Vestnik Permskogo universiteta. khimiya*, vol.7, no. 1, p. 28 (in Russian).
24. Yuminova A.A., Degtev M.I., Alikina E.N. and Degtev M.I. (2014) Rasslaivayushchaya sistema antipirin – sul'fosalitsilovaya kisloty – voda dlya izvlecheniya i opredeleniya makrokolichestv ionov indiya (III) [The exfoliating system antipyrine – sulfosalicylic acid – water for the extraction and determination of macroquantities of indium (III) ions], *Voda: Khimiya i ekologiya*, no.1 (66), pp. 86-91 (in Russian).
25. Nekrasov B.V. (1973) Osnovy obshchey khimii [Fundamentals of General Chemistry], Khimiya, Moscow. (in Russian).

Об авторах

Ирина Алексеевна Стариченко,
студент кафедры аналитической химии и
экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15.
nad.stari4encko@yandex.ru

About the authors

Irina Alekseevna Starichenko,
Student, Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
nad.stari4encko@yandex.ru

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

Mikhail I. Degtev,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of Department of Analytical Chemistry
and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
alchem@psu.ru

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

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

Павел Викторович Мельников,
старший преподаватель кафедры аналитиче-
ской химии и экспертизы
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
melnikovpv@psu.ru

Pavel V. Melnikov,
Senior lecturer, Department of Analytical
Chemistry and Expertise
Perm State University
15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990.
melnikovpv@psu.ru

Информация для цитирования:

Стариченко И.А., Дёгтев М.И., Ельчищева Ю.Б., Мельников П.В. Экстракция макроколичеств ионов скандия (III) в расслаивающейся системе антипирин – бензойная кислота – вода без применения органических растворителей // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 126–138. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-126-138.

Starichenko I.A., Degtev M.I., Elchishcheva Yu.B., Melnikov P.V. *Ekstraktsiia makrokoli-chestv ionov skandiia (III) v rasslaivaiushcheisia sisteme antipirin – benzoinaia kislota – voda bez primeneniia organicheskikh rastvoritelei* [Extraction of macro quantities of scandium (III) in antipyrine – benzoic acid – water segregate system without the use of organic solvents] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 2. P. 126–138 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-2-126-138.

УДК 547.853 + 543.421/.424

DOI 10.17072/2223-1838-2021-2-139-153

Е.С. Драчева³, Т.В. Шаврина¹, Е.В. Шкляева¹, Г. Г. Абашев^{1,2}¹Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия²«Институт технической химии УрО РАН» – филиал ФГБУН ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия³Пермская Лаборатория судебной экспертизы Минюста России, Пермь, Россия

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНОВ- ХРОМОФОРОВ D-A ТИПА

Синтезирован ряд 4-арил(гетарил)пиримидинов, в которых арил/гетарил – это сильный электронодонорный заместитель; исследованы оптические свойства полученных пиримидинов, определены значения оптической ширины запрещенной зоны. Показано, что наиболее низким значением ширины запрещенной зоны (1.8 эВ) обладает 4-ферроценилпиримидин, а самым длинноволновым максимумом испускания (577 нм) – 4-замещенный пиримидин, в котором N-гексилкарбазолильный фрагмент и пиримидиновый цикл связаны тиофеновым линкером.

Ключевые слова: пиримидин; арилметилкетон; гетарилметилкетон; трехкомпонентная реакция; хромофор; ширина запрещенной зоны.

Поступила в редакцию 29.09.2020; после доработки 28.05.2021; принята к публикации 1.06.2021

E.S. Drachjova³, T.V. Shavrina¹, E.V. Shklyeva¹, G. G. Abashev^{1,2}¹Perm State University, Perm, Russia²Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Perm, Russia³Laboratory of Forensic Medical Expertise, Ministry of Justice of the RF, Perm, Russia.

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF NEW 4-SUBSTITUTED PYRIMIDINES -D-A TYPE CHROMOPHORES

The set of 4-aryl(hetaryl)pyrimidines, where aryl/hetaryl is a highly electron donating substituent was synthesized. Optical and electrochemical properties of the synthesized compounds were studied and the values of a forbidden bandgap energy were determined. The narrowest bandgap was found to be inherent to 4-ferrocenylpyrimidine forbidden bandgap energy (1.8 eV) and the most long-wavelength emission maximum - to para-substituted pyrimidine which structure embeds a thiophene moiety between N-hexylcarbazolyl fragment and the pyrimidine core (577 nm).

Keywords: pyrimidine, arylmethylketone, hetarylmethylketone, three-component synthesis, chromophore, forbidden band gap.

Received 29.09.2020; revised 28.05.2021; accepted 1.06.2021

© Драчева Е.С., Шаврина Т.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г., 2021



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

Пиримидиновый (1,3-диазиновый) фрагмент встречается в структуре множества различных веществ – от природных соединений до электро- и фотопроводящих материалов. 1,3-Диазиновый цикл, как гидрированный, так и полностью ароматический (пиримидин), присутствует в составе большого числа лекарственных препаратов и биологически активных соединений [1]. В опубликованном в 2014 году обзоре [2] был выполнен расширенный анализ лекарственных препаратов, в структуру которых входят азотсодержащие гетероциклы. Авторами было показано, что пиримидиновый фрагмент занимает десятое место по распространенности в структурах молекул лекарственных веществ, одобренных FDA, при этом пиримидиновый цикл чаще содержит заместители в положениях C2 (94%) и C4 (81%). С другой стороны, большое число работ посвящено синтезу, изучению и разработке π -сопряженных органических систем, включающих пиримидиновый фрагмент, при этом пиримидин, будучи π -дефицитным ароматическим гетероциклом, обладающим высоким сродством к электрону, чаще всего используется в качестве электроноакцепторного фрагмента π -сопряженных систем различного типа, нашедших применение в устройствах органической электроники [3-5]. Кроме того, способность пиримидина к протонированию, к образованию водородных связей и хелатных комплексов также имеет важное значение, так как такие соединения могут быть использованы в качестве материалов для создания различных сенсоров. Способность пиримидина к образованию координационных связей находит применение при формировании фотосенсибилизирующих пленок, например, пленок на оксид-

ной матрице электродов для солнечных батарей [6]. 4-Замещенные арил(гетарил)-пиримидины используются как исходные соединения для получения π -сопряженных систем, применяемых как материалы в устройствах органической электроники, так как по своей сути эти соединения относятся к хромофорам D-A типа, к биполярным флуоресцентным материалам [7]. Для синтеза арил(гетарил)пиримидинов, как и для синтеза любых других замещенных гетероциклических систем, можно использовать два основных подхода, а именно: модифицирование готового пиримидинового цикла и формирование замещенного пиримидинового фрагмента в ходе реакции. Для модифицирования готового пиримидинового цикла чаще всего применяют реакции нуклеофильного ароматического замещения атомов галогенов (S_NAr) и атомов водорода (S_NH), также реакции кросс-сочетания [8]. Несмотря на возможность получения этими методами целевых 4-арил- и 4-гетарилпиримидинов, такой подход имеет определенные недостатки: ограниченную область использования в случае применения реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода, использование дорогостоящих катализаторов и труднодоступных исходных реагентов, а также достаточно жесткие условия. Эти недостатки могут быть частично устранены в рамках другого подхода к синтезу арил(гетарил)пиримидинов, а именно: формирование замещенного пиримидинового ядра в ходе реакции.

Целью представленной работы являлся синтез 4-арил(гетарил)пиримидинов, содержащих в качестве заместителей такие сильные доноры электронов как тиофен, ферроцен и

карбазол, что делает эти соединения потенциальными хромофорами D-A типа, в которых должен происходить сильный внутримолекулярный перенос заряда.

Для получения интересующих нас 4-арил(гетарил)пиримидинов была выбрана трехкомпонентная реакция достаточно легко получаемых арил(гетарил)метилкетонов, триэтилортоформиата и ацетата аммония в среде толуола, катализируемая хлоридом цинка [9]. Для синтеза исходных арил(гетарил)кетонов-2-ацетилтиофена **I**, 5-бромацетилтиофена **II**, аце-

тилферроцена **III**, 3-ацетил-9-гексил-9*H*-карбазола **IV**, были использованы разные варианты ацелирования соответствующих аренов и гетаренов по Фриделю–Крафтсу [10–14]. Гетероциклический арилметилкетон, содержащий дополнительный тиофеновый фрагмент, встроенный между карбазольным циклом и ацетильной группой, а именно, 9-гексил-3-(5-ацетилтиофен-2-ил)-9*H*-карбазол **V**, получен циклизацией хлорпропеналя **VI**, синтезированного из 3-ацетилкарбазола **IV** (схема 1) [15].

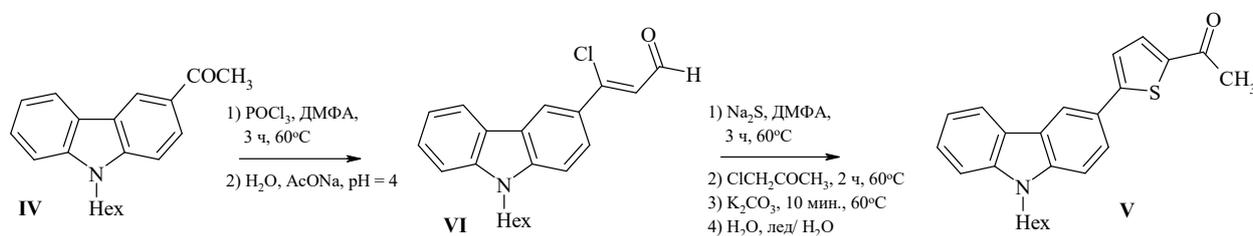


Схема 1

Согласно классификации, предложенной в работе [9], реакция, использованная нами для синтеза целевых продуктов (схема 2), относится к реакциям [3+1+1+1] аннелирования. Выбранный нами метод обладает следующими преимуществами: во-первых, позволяет получать пиримидинсодержащие соеди-

нения в относительно мягких условиях-кипячение в толуоле; во-вторых, он не требует использования металлокатализа; в-третьих, исходные метилкетоны легко доступны. Серьезным недостатком этого метода является существенная продолжительность процесса ~ 72 ч [9].

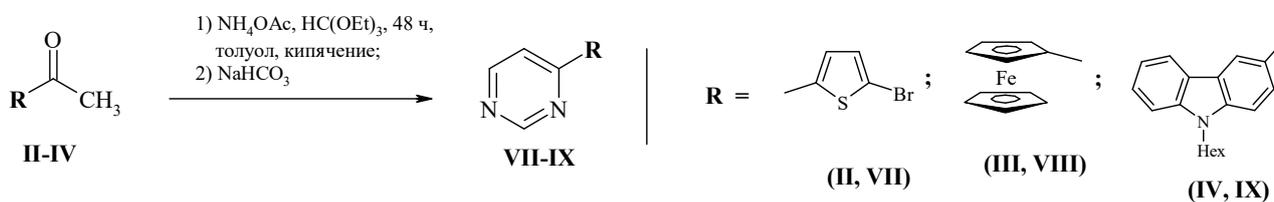


Схема 2

В работе [9] авторами предложен механизм данной реакции (схема 3). Было показано, что характер заместителя, находящегося в *para*-положении бензольного кольца исходного кетона, существенно влияет на выход конечного продукта. Увеличение донорных свойств этого

заместителя приводит к существенному снижению выхода целевого продукта реакции, так как на первой стадии реакции происходит нуклеофильное присоединение аммиака, выделившегося из ацетата аммония (по карбонильной группе кетона) с образованием соответ-

ствуюющего ими́на), чему благоприятствует бо́льший недостаток электронов на атоме углерода карбонильной группы; в результате авторами показано, в реакции незамещенного

ацетофенона выход составил 70%, 4-хлорацетофенона – 61%, 4-метоксиацетофенона – 54% [9].

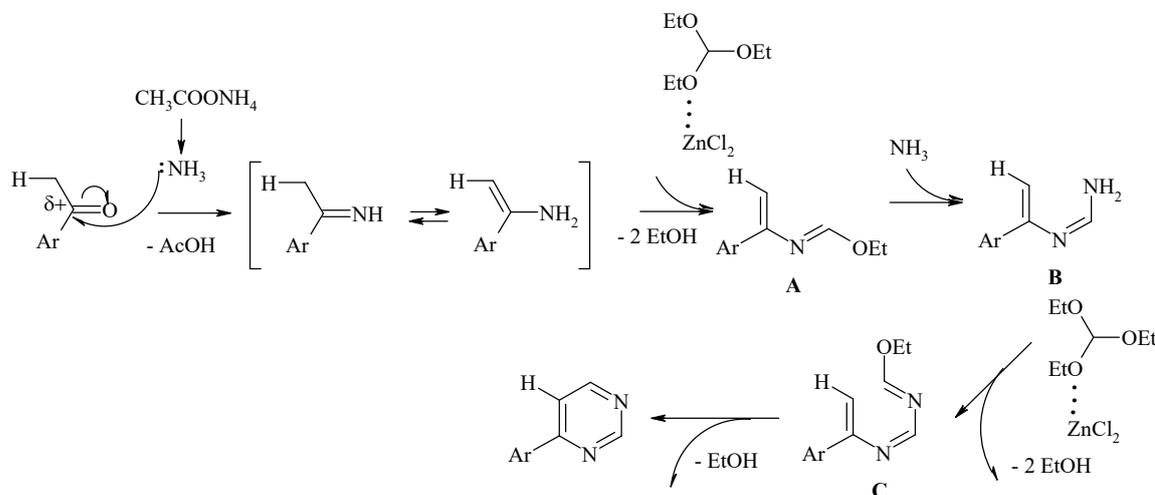


Схема 3

Задача представленной работы состояла во введении в структуру пиримидина на стадии формирования пиримидинового цикла сильных электронодонорных карбо- и гетероциклических фрагментов, таких как ферроцен, тиофен и карбазол; при этом электронодонорные свойства карбазола были дополнительно усилены *n*-гексильным фрагментом при атоме азота карбазольного цикла. Тем не менее, нами был применен вышеописанный метод для введения в пиримидиновый цикл желаемых заместителей (схема 2), так как другие подходы требуют использования более сложно получаемых исходных соединений или дорогостоящих, но не всегда эффективных, катализаторов. В результате были получены целевые соединения VII–IX с выходами от 15 до 23%. В ходе работы выявлено, что увеличение времени нагрева от 48 ч до 72 ч не приводит к значительному увеличению выхода целевых продуктов; поэтому в качестве стандартного времени синтеза был выбран интервал в 48

ч. Также показано, что внесение дополнительного количества ацетата аммония и триэтилортоформиата в реакционную смесь также не приводит к существенному увеличению выхода целевых соединений. В результате для проведения этой реакции нами были выбраны следующие условия: 1 экв. метилкетона RCOCH_3 , 3 экв. HC(OEt)_3 , 2 экв. AcONH_4 , 0.1 экв. ZnCl_2 , толуол, кипячение в течение 48 ч.

Этим методом не удалось ввести в структуру пиримидинового цикла такие электронодонорные гетероциклические фрагменты, как незамещенный тиофен и 9-гексил-3-(тиофен-2-ил)-9*H*-карбазол; получение пиримидинов с такими заместителями было необходимо для выполнения сравнения оптических свойств, синтезируемых в этой работе. Для того чтобы встроить в структуру пиримидина данные заместители, была адаптирована методика, заключающаяся в использовании ацетата формамидиния [16] (схема 4).

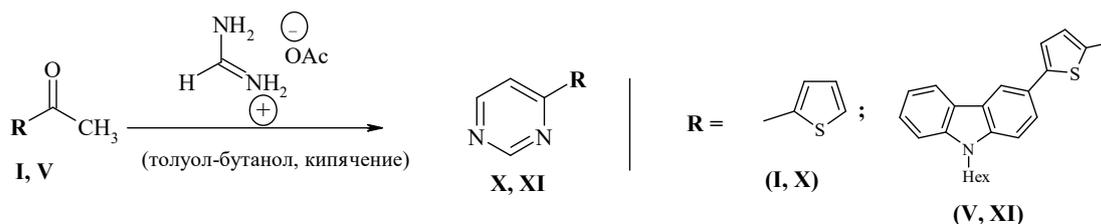


Схема 4

В результате реакции гетарилметилкетонов **I** и **V** с ацетатом формамидиния нами получены 4-(тиофен-2-ил)пиримидин **X** и 4-[5-(9-гексил-9*H*-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил]пиримидин **XI**, выходы которых составили, соответственно, 40% и 32%. Этот одnoreакторный трехкомпонентный процесс также по-

требовал длительного нагревания. Для получения пиримидина **X** с удовлетворительным выходом потребовалось 76 ч; для получения пиримидина **XI** – 96 ч. На схеме 5 показан механизм этой реакции, предложенный авторами публикации [16].

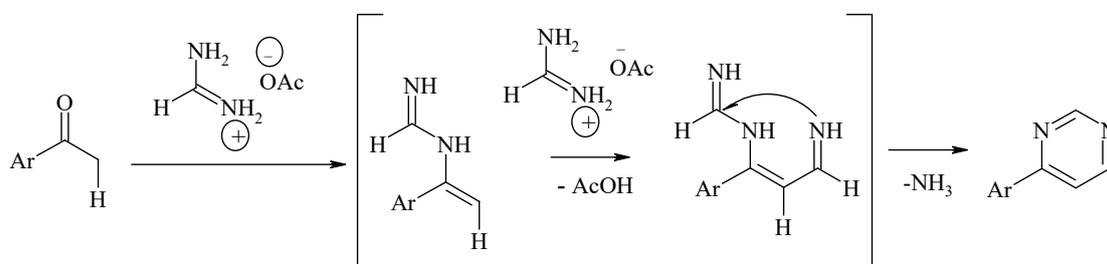


Схема 5

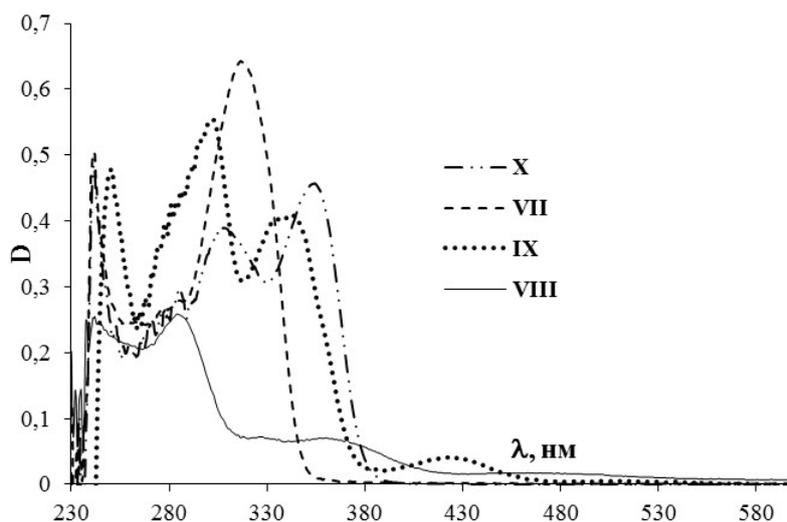
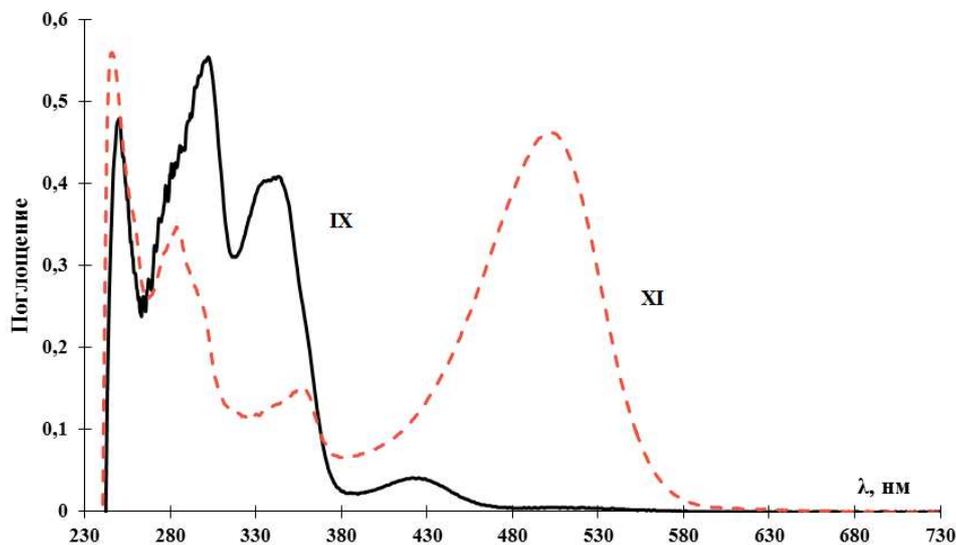
Тиофенсодержащие 4-гетарилзамещенные пиримидины **VII** и **X** описаны ранее [8, 17–21]. Среди методов, использованных авторами для получения 4-(тиофен-2-ил)пиримидина **X**, есть и метод [19], который был применен нами, но в этом случае катализатором служил не ZnCl_2 , а труднодоступная борсерная кислота $\text{B}(\text{OSO}_3\text{H})_3$, выход 4-(2-тиофен-2-ил)пиримидина составил 75%. 4-(5-Бромтиофен-2-ил)пиримидин **VII** был получен в работе [8] комбинацией реакций кросс-сочетания и нуклеофильного ароматического замещения водорода ($\text{S}_\text{N}^\text{H}$). Кроме того, для получения этого пиримидина было использовано прямое бромирование предварительно синтезированного 4-(тиофен-2-ил)пиримидина

в уксусной кислоте [20], а также конденсация 2-ацетил-5-бромтиофена с формамидом (катализатор $-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагревание при 120°C в течение 36–48 ч), в этом случае выход пиримидина **VII** составил 48% [21].

Выполнено исследование оптических свойств синтезированных 4-замещенных пиримидинов **VII–XI**. Для получения УФ-спектров поглощения и спектров флуоресценции использованы растворы соединений в хлороформе. Ширина запрещенной зоны (E_g^{opt}) рассчитывалась по формуле $E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$. Определены значения сдвигов Стокса ($\Delta\lambda$). Результаты измерений и вычислений показаны в таблице; примеры некоторых спектров поглощения приведены на рис. 1 и 2.

Данные исследования оптических свойств синтезированных 4-арил(гетарил)пиримидинов

№ соединения	λ_{max}^{abs} , нм (ϵ , л/моль·см)	λ_{onset}^{abs} , нм	λ_{max}^{em} , нм	$\Delta \lambda$, нм	E_g^{opt} , эВ
VII	242; 280; 317 (21140)	364	394	78	3,4
VIII	243; 286; 327; 361 (2240)	688	380	94	1,8
IX	251; 302; 343 (16797); 425 (1243)	570	392	49	2,68
X	241; 309; 355 (12557);	380	391	37	3,3
XI	245; 283; 359 (4780); 497 (13840)	570	577	80	2,18

Рис. 1. УФ-спектры поглощения растворов пиримидинов VII-X в CHCl_3 ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л)Рис. 2. УФ-спектры поглощения растворов пиримидинов IX и XI в CHCl_3 ($C = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Как видно из полученных данных, присутствие атома брома в молекуле тиофенсодержащего пиримидина VII привело к исчезновению длинноволнового максимума поглощения в спектре пиримидина X в области 355 нм, появление которого вызвано внутри-

молекулярным переносом заряда с донорной тиофеновой части на электроноакцепторное пиримидиновое кольцо. Это можно объяснить понижением электронной плотности на тиофеновом фрагменте соединения VII за счет электроноакцепторных свойств атома брома. При

этом 4-(5-бромтиофен-2-ил)пиримидин **VII** обладает наибольшим коэффициентом молярного поглощения среди исследованных соединений: ε (**VII**) = 21140 л/моль·см. Установлено, что 4-ферроценилпиримидин **VIII** обладает наименьшим значением оптической ширины запрещенной зоны ($E_g^{opt} = 1.8$ эВ), кроме того, ему свойственно низкое значение коэффициента молярного поглощения, ε (**VIII**) ~ 2240 л/моль·см. Как показали ранее выполненные нами исследования [22–23], такое низкое значение ширины запрещенной зоны ($E_g^{opt} < 2$ эВ) свойственно ферроценсодержащим пиримидинам. 4-[5-(9-Гексил-9*H*-карбазол-3-ил)-тиофен-2-ил]пиримидин **XI** также обладает достаточно низким значением оптической запрещенной зоны ($E_g^{opt} \sim 2.18$ эВ), однако, в отличие от соединения **VIII**, характеризуется высоким значением коэффициента молярного поглощения ε (13840 л/моль·см). Введение тиофенового спейсера между электроноакцепторным пиримидиновым кольцом и электронодонорным карбазольным циклом (пиримидин **XI**) привело к красному смещению начала поглощения (λ_{onset}^{abs}) и максимумов поглощения (λ_{max}^{abs}) в длинноволновую область по сравнению с данными УФ-спектра поглощения пиримидина **IX** (таблица, рис. 2), кроме того, произошло резкое увеличение интенсивности длинноволнового пика поглощения. Еще более существенное батохромное смещение наблюдается в спектре флуоресценции соединения **XI**: λ_{max}^{em} (**IX**) = 392 нм, λ_{max}^{em} (**XI**) = 577 нм (таблица). Интересно сравнить данные УФ-спектров, синтезированных 4-замещенных пиримидинов с данными УФ спектров 4-фенилпиримидина. Значения максимумов поглощения 4-

фенилпиримидина, полученные для его растворов в более полярном ацетонитриле, составили 215 нм, 253 нм и 271 нм [24]. Этот факт служит подтверждением существования сильного внутримолекулярного переноса заряда в синтезированных 4-замещенных пиримидинах, что выражается красным смещением области поглощения.

Экспериментальная часть

ИК-спектры исходных соединений зарегистрированы для растворов соединений в CHCl_3 с использованием спектрометра SpectrumTwo FTIR (PerkinElmer). Спектры ЯМР записаны на приборе Bruker Avance III HD (400 MHz) в CDCl_3 и DMSO-d_6 , внутренний стандарт – ГМДС (0.055 м. д. отн. ТМС). Температура плавления соединений измерена на приборе Mettler Toledo MP70. Ход реакций, а также чистоту и индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом ТСХ (Sorbfil) в различных элюирующих системах; в качестве проявителей использованы 3,5%-ный раствор 2,4-ДНФГ в этаноле, содержащем конц. H_3PO_4 (соотношение 1:1.5 по объему), 4,5%-ный раствор хлоранила в бензоле, пары йода и УФ-облучение (лампа УФ LH26-FS/BLB/E27, $\lambda = 365$ нм). Очистка целевых продуктов выполнена на хроматографических колонках, заполненных силикагелем (Lancaster, Silicagel 60, 0.060–0.200 мм). УФ-спектры поглощения полученных соединений записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2600, длина кюветы 10 мм, растворитель – абс. CHCl_3 , концентрация образцов $1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹, $5 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Спектры флуоресценции записаны на спектрофлуорометре «Shimadzu RF-5301pc», размер кюветы

10x10мм, растворитель – CHCl_3 , концентрации растворов $2 \cdot 10^{-5}$ или $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

2-Ацетилтиофен (I), 2-ацетил-5-бромтиофен (II), ацетилферроцен (III), 9-гексил-9H-карбазол, 3-ацетил-9-гексил-9H-карбазол (IV) получены по описанным ранее методикам [10–14]. Ацетат формамина получен из триэтилортоформиата, аммиака и уксусной кислоты с использованием метода, описанного в [25].

3-Хлор-3-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)-проп-2-еналь (VI) получен по видоизмененной методике [15]. POCl_3 (27.6 г, 16.8 мл, 0.18 моль) постепенно добавляли к диметилформамиду (18.6 г, 19.7 мл, 0.26 моль) при 0°C , после чего смесь перемешивали при этой же температуре в течение 10 мин, затем, не прекращая перемешивания, прикапывали раствор 3-ацетил-9-гексил-9H-карбазола IV (14.7 г, 0.05 моль) в 50 мл ДМФА, полученную реакционную массу нагревали в течение 3 ч при 60°C , охлаждали до комнатной температуры, выливали в 50 мл 10%-ного водного раствора ацетата натрия, добавляли сухой ацетат натрия до достижения pH 4. Выделившийся коричневый вязкий осадок 3-хлор-3-(9-гексил-9H-карбазол-3-ил)проп-2-ен-1-оля VI экстрагировали хлористым метилом (ДХМ), растворитель удаляли, остаток очищали на хроматографической колонке (элюент – этилацетат-гексан, 1:10). Желто-оранжевое вязкое вещество, выход 16.1 г (95%). ИК-спектр (CHCl_3 , ν , см^{-1}): 1661 ($\text{C}=\text{O}$). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.80–0.99 (м, 3H), 1.20–1.42 (м, 6H), 1.83–2.00 (м, 2H), 4.32 (т, 2H, $J = 7.3$), 6.80 (д, 1H, $J = 6.9$), 7.31 (ддд, 1H, $J = 8.0, 7.0, 1.0$), 7.43 (т, 2H, $J = 8.6$), 7.53 (ддд, 1H, $J = 8.3, 7.1, 1.2$), 7.87 (дд, 1H, $J = 8.8, 2.0$), 8.02 (с, 1H), 8.14 (дт, 1H, $J =$

7.8, 1.0), 8.56 (дд, 1H, $J = 2.0, 0.5$), 10.26 (д, 1H, $J = 6.9$). Совпадает с литературными данными [26].

9-Гексил-3-(5-ацетилтиофен-2-ил)-9H-карбазол (V). К раствору $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (12.0 г, 0.05 моль) в ДМФА (80 мл) добавляли 17 г хлорпропеналя VI (0.05 моль). Полученную реакционную массу перемешивали при 60°C в течение 3 ч, затем при этой же температуре быстро приливали хлорацетон (4.63 г, 4 мл, 0.05 моль) и далее перемешивали при этой же температуре еще 2 ч. По завершении добавляли водный раствор K_2CO_3 (6.9 г, 0.05 моль) в минимальном количестве воды и снова перемешивали 10 мин при 60°C , затем охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали и очищали колоночной хроматографией (элюент – ДХМ). Желтое кристаллическое вещество, выход 16.9 г (90%). ИК-спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{O}$). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.83–0.99 (м, 3H), 1.24–1.49 (м, 6H), 1.79–2.03 (м, 2H), 2.57 (с, 3H), 4.29 (т, 2H, $J = 7.3$), 7.27 (ддд, 1H, $J = 8.0, 7.1, 1.0$), 7.35 (д, 1H, $J = 3.9$), 7.37–7.45 (м, 2H), 7.50 (ддд, 1H, $J = 8.3, 7.1, 1.2$), 7.75 (дд, 1H, $J = 8.5, 1.9$), 7.67 (д, 1H, $J = 3.9$), 8.13 (ддд, 1H, $J = 7.8, 1.2, 0.7$), 8.37 (дд, 1H, $J = 1.9, 0.6$). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.1, 22.7, 26.6, 27.1, 29.1, 31.7, 43.4, 109.2, 109.31, 118.5, 119.6, 120.7, 122.77, 122.9, 123.6, 124.4, 124.6, 126.4, 133.8, 141.0, 141.2, 142.0, 154.9, 190.4.

4-Арил(гетарил)пиримидины VII–IX. Общая методика получения [15]. Смесь 0.7 г (0.5 ммоль) б/в ZnCl_2 , 2.5 мл (2.2 г, 15 ммоль) триэтилортоформиата, 0.77 г (10 ммоль) ацетата аммония и соответствующего арилметилкетона (5 ммоль) в 50 мл толуола кипятили с об-

ратным холодильником, используя ТСХ контроль для определения полноты протекания реакции. По окончании реакции (~ 48 ч) к реакционной массе добавляли насыщенный водный раствор NaHCO_3 до прекращения выделения газа, затем экстрагировали ДХМ, объединенные органические слои сушили б/в Na_2SO_4 , растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали колоночной хроматографией (элюент – ДХМ).

4-(5-Бромтиофен-2-ил)пиримидин (VII) получен из 1.03 г метилкетона II. Желтое кристаллическое вещество, выход 0.25 г (~20%), $T_{\text{пл}}=148\text{--}150^\circ\text{C}$ ($T_{\text{пл}}=149\text{--}151^\circ\text{C}$ [27]). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 7.07–7.20 (м, 1H), 7.57 (дд, 2H, $J = 6.5, 4.1$), 8.60–8.86 (м, 1H), 9.12 (д, 1H, $J = 1.2$). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 114.7, 122.3, 130.2, 132.2, 142.2, 153.2, 155.7, 160.2.

4-Ферроценилпиримидин (VIII) получен из 1.14 г метилкетона III. Красно-оранжевое кристаллическое вещество, выход 0.2 г (~15%), $T_{\text{пл}}=100\text{--}102^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., J , Гц): 4.06 (с, 5H), 4.57 (т, 2H, $J = 1.9$ Гц), 5.11 (т, 2H, $J = 2.0$), 7.64 (дд, 1H, $J = 5.4, 1.4$), 8.59 (д, 1H, $J = 5.4$), 8.97 (д, 1H, $J = 1.4$). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., J , Гц): 67.9, 69.7, 71.1, 79.9, 117, 156.2, 158.3, 167.1.

9-Гексил-3-(пиримидин-4-ил)-9H-карбазол (IX) получен из 1.47 г метилкетона VI. Вязкое вещество желтого цвета, выход 0.53 г (~23%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.84–0.90 (м, 3H), 1.20–1.48 (м, 6H), 1.91 (п, 2H, $J = 7.6$), 4.34 (т, 2H, $J = 7.3$), 7.24–7.34 (м, 2H), 7.44 (дт, 1H, $J = 8.3, 0.9$), 7.48–7.57 (м, 2H), 7.85 (дд, 1H, $J = 5.5, 1.3$), 8.19 (дт, 1H, $J = 7.8, 1.0$), 8.25 (дд, 1H, $J = 8.7, 1.8$), 8.73 (д, 1H, $J = 5.6$), 8.92 (дд, 1H, $J = 1.8, 0.6$), 9.26 (д, 1H, $J =$

1.3). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 14.1, 22.7, 27.1, 29.1, 31.7, 43.6, 109.3, 109.4, 116.5, 120.0, 120.2, 121.0, 123.3, 123.8, 125.2, 126.6, 127.0, 141.3, 142.8, 156.3, 158.5, 165.3.

4-Гетарилпиримидины X, XI. *Общая методика получения* [16]. Смесь ацетата формамидиния (1.05 г, 10 ммоль), триэтилортоформиата (1.04 г, 1.2 мл, 11 ммоль) и гетарилметилкетона I или V (5 ммоль) в 50 мл смеси толуол-*n*-бутанол, 1:1 (бутанол необходим для улучшения растворимости ацетата формамидиния) кипятили с обратным холодильником в течение ~ 96 часов, контроль осуществлялся методом ТСХ. После окончания реакции растворитель удаляли, продукт очищали колоночной хроматографией (элюент – гексан:этилацетат, 5:1).

4-(Тиофен-2-ил)пиримидин (X) получен из 0.63 г метилкетона I. Светло-желтое кристаллическое вещество, выход 0.32 г (40%), $T_{\text{пл}}55\text{--}57^\circ\text{C}$ ($56\text{--}58^\circ\text{C}$ [28]). ^1H NMR (400 МГц, CDCl_3 , δ м.д., J , Гц) 7.16 (1H, дд, $J = 5.0, 3.8$), 7.55 (1H, дд, $J = 5.0, 1.2$), 7.57 (1H, дд, $J = 5.5, 1.4$), 7.79 (1H, дд, $J = 3.8, 1.2$), 8.67 (1H, д, $J = 5.4$), 9.12 (1H, д, $J = 1.4$). ^{13}C NMR (101 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 115.4, 128.2, 128.72, 131.0, 142.0, 156.6, 158.7, 159.4.

9-Гексил-3-(5-(пиримидин-4-ил)тиофен-2-ил)-9H-карбазол (XI) получен из 1.88 г метилкетона V. Красно-оранжевое вязкое вещество, выход 0.66 г (32%). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 0.74–0.97 (м, 3H), 1.22–1.53 (м, 6H), 1.87 (м, 2H), 4.28 (т, 2H, $J = 7.3$), 7.27 (ддд, 1H, $J = 7.9, 7.1, 1.0$), 7.37–7.42 (м, 3H), 7.46–7.50 (м, 1H), 7.52 (дд, 1H, $J = 5.7, 1.4$), 7.72–7.81 (м, 2H), 8.11 (дт, 1H, $J = 7.8, 1.0$), 8.37 (дд, 1H, $J = 1.9, 0.6$), 8.61 (д, 1H, $J = 5.5$), 9.11 (д, 1H, $J = 1.3$). ^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3 ,

δ , м.д.): 14.06, 2.6, 27.1, 29.1, 31.7, 43.41, 109.19, 109.3, 114.8, 118.2, 119.6, 120.6, 122.9, 123.5, 123.6, 124.2, 124.7, 126.4, 129.9, 138.8, 140.8, 141.2, 152.4, 155.5, 158.1, 159.6.

Заключение

Синтезирован ряд 4-замещенных пиримидинов, в которых заместителями служат ароматические карбо- и гетероциклические фрагменты, обладающие ярко-выраженными электронодонорными свойствами. Все полученные соединения относятся к классу D-A хромофоров с сильным внутримолекулярным переносом заряда. Можно отметить, что наиболее интересными соединениями в синтезированной серии хромофоров оказались 4-ферроценилпиримидин, обладающий наименьшим значением E_g^{opt} (1.8 эВ) и наибольшим значением сдвига Стокса (94 нм), а также пиримидин, в котором N-гексилкарбазолилный фрагмент и пиримидиновый цикл связаны тиофеновым мостиком. Это соединение обладает интенсивной флуоресценцией в области 600 нм.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Пермского края.

Список литературы

1. *Lagoja I.M.* Pyrimidine as constituent of natural biologically active compounds // *Chemistry and Biodiversity*. 2005. Vol. 2, № 1. P. 1–50.
2. *Vitaku E., Smith D.T., Njardarson J.T.* Analysis of the structural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogen heterocycles among US FDA approved pharmaceuticals // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. Vol. 57, № 24. P. 10257–10274.
3. *Rahman Md L., Hegde G., Yusoff M.M., et al.* New pyrimidine-based photo-switchable bent-core liquid crystals // *New Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 37, № 8. P. 2460–2467.
4. *Aizawa N., Pu Y.-J., Sasabe H., Kido J.* Solution-processable carbazole-based host materials for phosphorescent organic light-emitting devices // *Organic Electronics*. 2012. Vol. 13, № 11. P. 2235–2242.
5. *Achelle S., Baudequin C.* Recent advances in pyrimidine derivatives as luminescent, photovoltaic and non-linear optical materials // *Targets Heterocyclic Systems: Chemistry and Properties* / *Attanasi O.A., Spinelli D., editors.* Società Chimica Italiana, 2013. Vol. 17. P. 1–34.
6. *Onozawa-Komatsuzaki N., Murakami T.N., Funaki T., et al.* Effect of aromatic nitrogen heterocycle treatment on the performance of perovskite solar cells // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 57, № 8S3. P. 08RE08.
7. *Weng J., Mei Q., Fan Q., et al.* Bipolar luminescent materials containing pyrimidine terminals: synthesis, photophysical properties and a theoretical study // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. P. 21877–21887.
8. *Verbitskiy E.V., Cheprakova E.M., Slepukhin P.A., et al.* Combination of the Suzuki-Miyaura cross-coupling and nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (S_N^H) reactions as a versatile route to pyrimidines bearing thiophene fragments // *Tetrahedron*. 2012. Vol. 68, № 27–28. P. 5445–5452.
9. *Sasada T., Kobayashi F., Sakai N., Konakahara T.* An unprecedented approach to 4,5-disubstituted pyrimidine derivatives by a $ZnCl_2$ -catalyzed three-component coupling reaction // *Organic Letters*. 2009. Vol. 11, № 10. P. 2161–2164.

10. *The chemistry of heterocyclic compounds, thiophene and its derivatives* Vol. 3. / Ed. H.D. Hartought. New York-London: Interscience, 1952. 533 p.
11. Дорофеенко Г.Н., Жданов Ю.А., Дуленко В.И. Хлорная кислота и ее соединения в органическом синтезе // *Успехи химии*. 1965. Т. 34, № 2. С. 88–104.
12. Гранберг К.И., Кабачник М.М., Сочинова Л.Г., Теренин В.И. Практические работы по органической химии. 2001. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/granberg/welcome.html> (дата обращения: 10.05.2021).
13. Лопатинский В.П., Сироткина Е.Е. 3-Ацетил-9-метилкарбазол // *Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник / под ред. Б.Г. Козлова*. М.: ИРЕА, 1964. Вып. 11. С. 31–34.
14. Решетова М.Д., Борисова Н.Е. Ацетилирование N-изопропилкарбазола и получение хромтрикарбонильных комплексов его 3-ацетилпроизводного // *Вестник Московского Университета*. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40, № 1. С. 43–46.
15. Herbivo C., Comel A., Kirsch G., Raposo M.M.M. Synthesis of 5-aryl-5'-formyl-2, 2'-bithiophenes as new precursors for nonlinear optical (NLO) materials // *Tetrahedron*. 2009. Vol. 65, № 10. P. 2079–2086.
16. Baran P.S., Shenvi R.A., Nguyen S.A. One-step synthesis of 4, 5-disubstituted pyrimidines using commercially available and inexpensive reagents // *Heterocycles*. 2006. Vol. 70, № 1. P. 581–586.
17. Yang G., Jia Q., Chen L., et al. Direct access to pyrimidines through organocatalytic inverse-electron-demand Diels-Alder reaction of ketones with 1,3,5-triazine // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, № 94. P. 76759–76763.
18. Upare A., Sathyanarayana P., Kore R., et al. Catalyst free synthesis of mono- and disubstituted pyrimidines from O-acyl oximes // *Tetrahedron Letters*. 2018. Vol. 59, № 25. P. 2430–2433.
19. Soheilzad M., Adiba M., Sajjadifar S. One-pot and three-component synthesis of substituted pyrimidines catalysed by boron sulfuric acid under solvent-free conditions // *Journal of Chemical Research*. 2014. Vol. 38, № 9. P. 524–527.
20. Gronowitz S. Some substitution reactions of 2- and 3-(4-pyrimidinyl)thiophene // *Arkiv Foer Kemi*. 1967. Vol. 28, № 38. P. 602.
21. Jadhav S.D., Singh A. Oxidative annulations involving DMSO and formamide: K₂S₂O₈ mediated syntheses of quinolines and pyrimidines // *Organic Letters*. 2017. Vol. 19, № 20. P. 5673–5676.
22. Антurfьева А.Д., Дмитриев М.В., Майорова О.А., и др. Новые π-сопряженные ферроценилзамещённые гетероциклические системы, включающие электронодефицитные ароматические азаетероциклы // *Журнал органической химии*. 2018. Т. 54, № 9. С. 1337–1344.
23. Антurfьева А.Д., Ахматзянова Д.Р., Дмитриев М.В., и др. Синтез и структура 2-(1H-индол-1-ил)-6-ферроценил-4-(2-хлоримидазо[1,2-а]-пиридин-3-ил)пиримидина // *Журнал общей химии*. 2018. Т. 88, № 6. С. 922–926.
24. Иванова Е.В., Пузык М.В., Балашев К.П. Циклопалладированные комплексы на основе 4-фенилпиримидина и 4, 6-дифенилпиримидина с этилендиамином //

- Журнал общей химии. 2008. Т. 78, №. 6. С. 1008–1012.
25. Taylor E.C., Ehrhart W.A., Kawanisi M. Formamide acetate // *Organic Syntheses*. 1966, Vol. 46. P. 39. URL: <http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv5p0582> (дата обращения: 10.05.2021).
26. Lokhande P.K.M., Patil D.S., Sekar N. Viscosity sensitive red shifted novel D- π -A carbazole chromophore with chlorine in π -spacer: Synthesis, photophysical properties, NLO study and DFT approach // *Journal of Luminescence*. 2019. Vol. 211, № 7. P. 162–175.
27. Verbitskiy E. V., Cheprakova E. M., Subbotina J. O., et al. Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells // *Dyes and Pigments*. 2014. Vol. 100, № 1. P. 201–214.
28. Bolduc A., Dufresne S., Hanan G. S., Skene W. G. Synthesis, photophysics, and electrochemistry of thiophene-pyridine and thiophene-pyrimidine dyad comonomers // *Canadian Journal of Chemistry*, 2010. Vol. 88, № 3. P. 236–246.
- (2013), “New pyrimidine-based photo-switchable bent-core liquid crystals”, *New Journal of Chemistry*, vol. 37, no 8, pp. 2460-2467.
4. Aizawa, N., Pu, Y.-J. Sasabe, H. and Kido, J. (2012) “Solution-process able carbazole-based host materials for phosphorescent organic light-emitting devices”, *Organic Electronics*, vol. 13, no 11, pp. 2235-2242.
5. Achelle, S. and Baudequin, C. (2013) Recent advances in pyrimidine derivatives as luminescent, photovoltaic and non-linear optical materials. In: Attanasi, O.A. and Spinelli, D. (eds) *Targets Heterocyclic Systems: Chemistry and Properties*, Soc. Chimica Italiana, vol. 17, pp. 1-34.
6. Onozawa-Komatsuzaki, N., Murakami, T. N., Funaki, T. Kazaoui, S., Chikamatsu, M., Tam-po, H., Wang W.-W. and Sugimoto, M. (2018) “Effect of aromatic nitrogen heterocycle treatment on the performance of perovskite solar cells”, *Japanese Journal of Applied Physics*. 2018. vol. 57, no. 8S3, pp. 08RE08.
7. Weng, J., Mei, Q., Fan, Q., Ling, Q., Tong, B. and Huang, W. (2013) “Bipolar luminescent materials containing pyrimidine terminals: synthesis, photophysical properties and a theoretical study”, *RSC Advances*, 2013, vol. 3, pp. 21877-21887.
8. Verbitskiy, E. V., Cheprakova, E. M., Slepukhin, P. A., Kodess, M. I., Ezhikova, M. A., Pervova, M.G., Rusinov, G. L., Chupakhin, O. N. and Charushin V. N. (2012) “Combination of the Suzuki-Miyaura cross-coupling and nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (S_N^H) reactions as a versatile route to pyrimidines bearing thiophene fragments”, *Tetrahedron*, vol. 68, nos. 27-28, pp. 5445-5452.

References

1. Lagoja, I. M. (2005) “Pyrimidine as constituent of natural biologically active compounds”, *Chemistry and Biodiversity*, vol. 2, no. 1, pp. 1-50.
2. Vitaku, E., Smith, D.T. and Njardarson, J.T. (2014) “Analysis of the structural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogen heterocycles among US FDA approved pharmaceuticals”, *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 57, no. 24, pp. 10257-10274.
3. Rahman, Md L., Hegde, G., Yusoff, M.M., Malek, M.N.F.A., Srinivasa, H.T. and Kumar S.

9. Sasada, T., Kobayashi, F., Sakai, N. and Konakahara, T. (2009) "An unprecedented approach to 4,5-disubstituted pyrimidine derivatives by a ZnCl₂-Catalyzed three-component coupling reaction", *Organic Letter*, vol. 11, no. 10, pp. 2161-2164.
10. Hartought, H.D. (ed.) (1952) *The chemistry of heterocyclic compounds, thiophene and its derivatives*, New York-London: Interscience, vol. 3, 533 p.
11. Dorofeenko, G. N., Krivun, S. V., Dulenko, V. I. and Zhdanov, Yu. A. (1965) "Perchloric acid and its compounds in organic synthesis", *Russian Chemical Reviews*, vol. 34, no. 2, pp. 88-104.
12. Granberg, K. I., Kabachnik, M. M., Sochinova, L. G. and Terenin V. I. (2001) "Prakticheskierabotypoorganicheskoi khimii", Electronic resource: <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/granberg/welcome.html> (10.05.2021) (in Russ.).
13. Lopatinskii, V. P. and Sirotkina, N.E. (1964) 3-Acetyl-9-methylcarbazole, In: Kozlov B.G., (ed.) *Methodopolucheniyakhimicheskikh reaktivovipreparatov. Sbornik*, no. 11 (B.G. Kozlov, ed.), M.: IREA. pp. 31-34 (In Russ.).
14. Reshetova, M.D. and Borisova, N.E. (1999) Acetylation of N-isopropylcarbazole and preparation of chromium tricarbonyl complexes of its 3-acetyl derivative", *Moscow University Chemistry Bulletin*, vol. 40, no. 1, pp. 43-46.
15. Herbivo, C., Comel, A., Kirsch, G. and Raposo M. M. M. (2009) "Synthesis of 5-aryl-5'-formyl-2, 2'-bithiophenes as new precursors for nonlinear optical (NLO) materials", *Tetrahedron*, vol. 65, no. 10, pp. 2079-2086.
16. Baran, P.S., Shenvi, R.A. and Nguyen, S.A. (2006) "One-step synthesis of 4, 5-disubstituted pyrimidines using commercially available and inexpensive reagents", *Heterocycles*, vol. 70, no. 1, pp. 581-586.
17. Yang, G., Jia, Q., Chen, L., Du, Z. and Wang, J. (2015) "Direct access to pyrimidines through organocatalytic inverse-electron-demand diels-alder reaction of ketones with 1,3,5-triazine", *RSC Advances*, vol. 5, no. 94, pp. 76759-76763.
18. Upare, A., Sathyanarayana, P., Kore, R., Sharma, K. and Bathula, S.R. (2018) "Catalyst free synthesis of mono- and disubstituted pyrimidines from O-acyl oximes", *Tetrahedron Letters*, vol. 59, no. 25, pp. 2430-2433.
19. Soheilizad, M, Adiba, M. and Sajjadifar, S. (2014) "One-pot and three-component synthesis of substituted pyrimidines catalyzed by boron sulfuric acid under solvent-free conditions", *Journal of Chemical Research*, vol. 38, no. 9, pp. 524-527.
20. Gronowitz, S. (1967) "Some substitution reactions of 2- and 3-(4-pyrimidinyl)thiophene", *Arkiv Foer Kemi*, vol. 28, no. 38, p. 587.
21. Jadhav, S.D. and Singh, A. (2017) "Oxidative annulations involving DMSO and formamide: K₂S₂O₈ mediated syntheses of quinolines and pyrimidines", *Organic Letters*, vol. 19, no. 20, pp. 5673-5676.
22. Antuf'eva, A.D., Maiorova, O.A., Dmitriev, M.V., Mokrushin, I.G., Galeev, A.R., Shklyayeva, E.V. and Abashev, G.G. (2018) "New π -conjugated ferrocenyl-substituted heterocyclic systems containing electron-deficient aromatic nitrogen heterocycles", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 54, no. 9, pp. 1350-1357.

23. Antuf'eva, A. D., Akhmatzyanova, D. R., Dmitriev M. V., Shklyayeva, E. V. and Abashev, G. G. (2018) "Synthesis and structure of 2-(1*H*-indol-1-yl)-6-ferrocenyl-4-(2-chloroimidazo[1,2-*a*]pyridin-3-yl)pyrimidine", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 88, no. 6, pp. 1103-1107.
24. Ivanova, E. V., Puzyk, M. V. and Balashev, K. P. (2008) "Cyclopalladated ethylenediamine complexes on the basis of 4-phenylpyrimidine and 4,6-diphenylpyrimidine", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 78, no. 6, pp. 1236-1240.
25. Taylor, E. C., Ehrhart, W. A. and Kawanisi, M. (1976) "Formamide acetate", *Organic Syntheses*. 1966, vol. 46, p. 39. Electronic resource: <http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv5p0582> (10.05.2021).
26. Lokhande, P. K. M., Patil, D. S. and Sekar, N. (2019) "Viscosity sensitive red shifted novel
- D- π -A carbazole chromophore with chlorine in π -spacer: Synthesis, photophysical properties, NLO study and DFT approach", *Journal of Luminescence*, vol. 211, no. 7, pp. 162-175.
27. Verbitskiy, E. V., Cheprakova, E. M., Subbotina, J. O., Schepochkin, A. V., Slepukhin, P. A., Rusinov, G. L., Charushin, V. N., Chupakhin, O. N., Makarova, N. I., Metelitsa, A. V. and Minkin V. I. (2014) "Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells", *Dyes and Pigments*, vol. 100, no. 1, pp. 201-214.
28. Bolduc, A., Dufresne, S., Hanan, G. S. and Skene, W. G. (2010) "Synthesis, photophysics, and electrochemistry of thiophene-pyridine and thiophene-pyrimidine dyad comonomers", *Canadian Journal of Chemistry*, 2010, vol. 88, no. 3, pp. 236-246.

Об авторах

Елена Сергеевна Драчёва,
стажер-исследователь,
Пермская лаборатория судебной экспертизы Минюста России,
614007, Пермь ул. Рабоче-Крестьянская, 28.
drachova-lenochka@mail.ru

Шаврина Татьяна Владимировна,
старший преподаватель кафедры органической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
Tvshavrina_53@mail.ru

Шкляева Елена Викторовна,
кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
EV_Shklyayeva@psu.ru

About authors

Elena S. Drachjova,
research fellow
Federal Budgetary Institution, Perm Laboratory of Forensic Science of the Ministry of Justice of Russia, Raboche-Krestyanskaya Str., 28, 614007, Perm
электронный адрес?

Tatyana V. Shavrina,
senior lecturer of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St., Perm, Russia
электронный адрес?

Elena V. Shklyayeva,
candidate of Chemical Sciences, docent of the
Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St., Perm, Russia
электронный адрес?

Абашев Георгий Георгиевич,
доктор химических наук, профессор кафедры органической химии
Пермский государственный
национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
в.н.с. ИТХ УрО РАН
g.g.abashev@mail.ru

Georgy G. Abashev,
Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Organic Chemistry
614990, Perm State University, 15, Bukireva St.,
Perm, Russia
Leading researcher
электронный адрес?

Информация для цитирования:

Драчева Е.С., Шаврина Т.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Синтез и оптические свойства новых 4-замещенных пиримидинов хромофоров D-A типа // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 139–153. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-139-153.

Dracheva E.S., Shavrina T.V., Shklyeva E.V., Abashev G.G. *Sintez i opticheskie svoistva novykh 4-zameshchennykh pirimidinov khromoforov D-A tipa* [Synthesis and optical properties of new 4-substituted pyrimidines D-A type chromophores] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 2. P. 139–153 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-2-139-153.

УДК 541.138.3

DOI 10.17072/2223-1838-2021-2-154-164

В.И. Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ОБ ЭКСТРЕМУМАХ НА ЗАВИСИМОСТИ СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА
В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ОТ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА**

Дан анализ формы кривых «сопротивление переноса заряда R_{ct} – перенапряжение η » для реакции выделения водорода, протекающей по механизму Фольмера–Гейровского, при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбированного водорода. Показано, что, в зависимости от соотношения кинетических параметров стадий реакции, возможны три случая: 1) экстремумы на этих кривых отсутствуют; 2) имеется один максимум; 3) имеются минимум и максимум. Обсуждаются способы определения кинетических параметров из кривых с экстремумами. Показано, что если в катодной области имеется минимум и максимум R_{ct} , то из $\lg R_{ct}$ - η -кривой можно определить константы скорости и коэффициенты переноса всех стадий процесса. При отсутствии экстремумов объем кинетической информации, которую можно получить из $\lg R_{ct}$ - η -кривых, существенно уменьшается.

Ключевые слова: реакция выделения водорода; механизм Фольмера–Гейровского; сопротивление переноса заряда; кинетические параметры.

Поступила в редакцию 04.03.2021; после доработки 25.03.2021; принята к публикации 02.04.2021

V.I. Kichigin

Perm State University, Perm, Russia

**ON THE EXTREMA ON THE POTENTIAL DEPENDENCE OF THE CHARGE
TRANSFER RESISTANCE IN THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION**

The shape of the charge transfer resistance R_{ct} versus overpotential η curves for the hydrogen evolution reaction (Volmer–Heyrovsky mechanism, Langmuir isotherm for adsorbed hydrogen) was analyzed. It was shown that, depending on the kinetic parameters of reaction steps, three cases are possible: (i) there are no extrema on these curves; (ii) there is one maximum; (iii) there are a minimum and a maximum. Some ways for obtaining kinetic parameters from the curves with extrema are discussed. It was shown that the rate constants and transfer coefficients of all steps can be determined from $\log R_{ct}$ - η curve alone if there are a minimum and maximum of R_{ct} in cathodic region. In the absence of the extrema, the amount of kinetic information gained from $\log R_{ct}$ - η plots is considerably reduced.

Keywords: hydrogen evolution reaction; Volmer–Heyrovsky mechanism; charge transfer resistance; kinetic parameters.

Received 04.03.2021; revised 29.03.2021; accepted 02.04.2021

© Кичигин В.И., 2021



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

Сопротивление переноса заряда R_{ct} в реакции выделения водорода (РВВ) представляет собой обратную величину частной производной от тока I (или плотности тока i) по потенциалу электрода E (или по перенапряжению η) при постоянной поверхностной концентрации c_s разряжающихся ионов и постоянной степени заполнения θ поверхности электрода адсорбированным водородом [1–4]:

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{c_s, \theta}^{-1}. \quad (1)$$

При использовании эквивалентной электрической схемы, приведенной на рис.1, $R_{ct} = R_1$. В реакции выделения водорода R_{ct} всегда положительно [2].

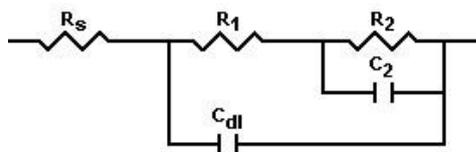


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема для электрода, на котором протекает реакция выделения водорода [5]. R_s – сопротивление раствора, C_{dl} – емкость двойного слоя

При изучении кинетики РВВ на интерметаллических соединениях YNi_2Ge_2 и $LaNi_2Ge_2$ в щелочном растворе методом импедансной спектроскопии был получен хорошо выраженный максимум на зависимости сопротивления переноса заряда от потенциала электрода [6]. Для расчета кинетических параметров стадий использовался только нисходящий участок R_1, E -зависимости. В то же время кинетическая информация содержится, по-видимому, также в восходящем участке данной зависимости и в координатах максимума.

В теории, для механизма Фольмера–Гейровского при $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$ (k_i^0 – константы скорости стадий при равновесном потенциале электрода; индексы 1 и 2 относятся к стадиям в прямом направлении, -1 и -2 – в обратном направлении), то есть при наличии квазиравновесия в реакции Фольмера, на зависимости R_1 от перенапряжения имеется минимум и максимум [7]; когда k_1^0 превышает k_2^0 почти на 7 порядков величины, максимум и минимум отстоят друг от друга примерно на 0,4 В. Небольшие экстремумы на R_1, E -зависимости имеются и тогда, когда k_1^0 отличается от k_2^0 только на порядок величины [8]. Однако свойства зависимостей R_1 от перенапряжения исследованы недостаточно полно.

Цель данной работы – более детально изучить форму R_1, E -зависимостей для выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского и рассмотреть способы получения кинетической информации из экстремумов на R_1, E -кривых.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим выделение водорода по механизму Фольмера–Гейровского. Если для адсорбированного водорода справедлива изотерма Ленгмюра, для плотности тока i можно записать:

$$-i/F = k_1(1-\theta) - k_{-1}\theta + k_2\theta - k_{-2}(1-\theta), \quad (2)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакций Фольмера и Гейровского, соответственно, в прямом направлении; k_{-1} и k_{-2} – константы скорости реакций Фольмера и Гейровского в обратном направлении; θ – степень заполнения поверхности электрода адсорбированным водородом $N_{адс}$. В соответствии с определением (1), получаем

$$-\frac{1}{F} \frac{1}{R_1} = \frac{dk_1}{d\eta}(1-\theta) - \frac{dk_{-1}}{d\eta}\theta + \frac{dk_2}{d\eta}\theta - \frac{dk_{-2}}{d\eta}(1-\theta). \quad (3)$$

Если предположить обычные тафелевские зависимости для констант скорости:

$$k_i = k_i^0 \exp(-\alpha_i F \eta / RT), \quad (4)$$

$$k_{-i} = k_{-i}^0 \exp(\beta_i F \eta / RT), \quad (5)$$

где $\beta_i = 1 - \alpha_i$, то [9]:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{F^2}{RT} [\alpha_1 k_1 (1-\theta) + \beta_1 k_{-1} \theta + \alpha_2 k_2 \theta + \beta_2 k_{-2} (1-\theta)]. \quad (6)$$

Поскольку для рассматриваемого механизма РВВ [2]

$$\theta = \frac{k_1 + k_{-2}}{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}}, \quad (7)$$

из уравнения (6) после преобразований получаем:

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}}{k_1 k_{-1} + k_2 k_{-2} + (\alpha_1 + \alpha_2) k_1 k_2 + (\beta_1 + \beta_2) k_{-1} k_{-2}} \quad (8)$$

В частном случае $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$:

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}}{k_1 k_{-1} + k_2 k_{-2} + k_1 k_2 + k_{-1} k_{-2}}. \quad (9)$$

В таблице приведены возможные соотношения кинетических параметров для механизма Фольмера–Гейровского, рассмотренные в [10] при анализе стационарных поляризационных кривых, и указаны экстремумы, которые при этом могут существовать на $\lg R_1, \eta$ -кривых. В таблице используются обозначения, введенные в работе [10]:

$$\gamma \equiv \frac{i_1^0}{i_2^0} = \frac{k_1^0}{k_{-2}^0} = \frac{k_{-1}^0}{k_2^0}, \quad (10)$$

$$\rho \equiv \frac{\theta_0}{1-\theta_0} = \frac{k_1^0}{k_{-1}^0} = \frac{k_{-2}^0}{k_2^0}, \quad (11)$$

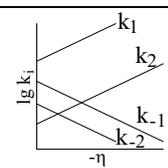
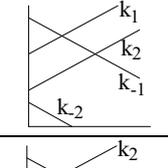
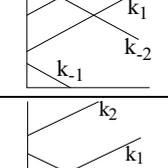
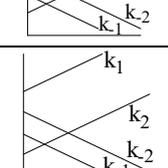
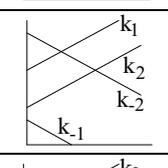
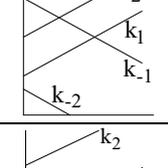
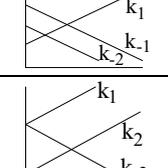
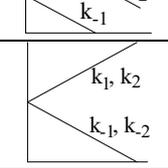
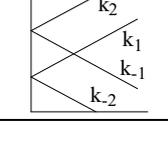
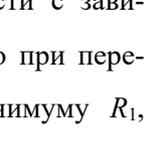
где i_1^0 и i_2^0 – плотности тока обмена стадий Фольмера и Гейровского, θ_0 – равновесная степень заполнения поверхности электрода адсорбированным водородом.

На основании данных в таблице можно предположить, что количество экстремумов на $\lg R_1, \eta$ -кривой определяется количеством пересечений $\lg k, \eta$ -зависимости для квазиравновесной стадии в обратном направлении с $\lg k_i, \eta$ -зависимостями для стадий в прямом направлении. При одном пересечении на $\lg R_1, \eta$ -кривой имеется только максимум, при наличии двух пересечений кривая проходит через минимум и максимум. При перенапряжении, соответствующем минимуму R_1 , на поляризационной кривой наблюдается излом. При $\gamma = 1$ степень заполнения не зависит от перенапряжения [10]. В этом случае всегда выполняется условие $\theta = \text{const}$, заложенное в определении R_{ct} (уравнение (1)). При измерении импеданса в переменном токе релаксация степени заполнения не будет происходить, сопротивление R_2 в эквивалентной схеме (рис. 1) обращается в нуль, и сопротивление переноса заряда равно поляризационному сопротивлению R_p . Наклон $|d \lg R_p / d \eta|$ совпадает с наклоном $|d \lg i / d \eta|$, поэтому в случае $\gamma = 1$ экстремумы на $\lg R_1, \eta$ -кривой отсутствуют.

Более подробно рассмотрим два соотношения кинетических параметров стадий.

а) $k_{-1}^0 \gg k_1^0 \gg k_2^0$. Константа k_{-2}^0 определяется из равенства $k_1^0 k_2^0 = k_{-1}^0 k_{-2}^0$ [2, 11] и в этом случае будет иметь наименьшее значение. При указанном соотношении кинетических параметров в определенном интервале перенапряжений существует квазиравновесие в реакции Фольмера. Пример зависимости сопротивления переноса заряда от перенапряжения приведен на рис. 2.

Экстремумы на $\lg R_1, \eta$ -кривых при различных соотношениях кинетических параметров реакций Фольмера и Гейровского при $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$

Соотношения γ и ρ	Графики $\lg k_i - \eta$	$\theta_0, \theta(\eta)$	Экстремумы на $\lg R_1, \eta$ -кривой в катодной области (расчет по уравнению (8))	
$ \ln \gamma \gg \ln \rho $	$\ln \gamma > 0, \ln \rho > 0$		$\theta_0 \approx 1$; θ растет с $ \eta $	максимум
	$\ln \gamma > 0, \ln \rho < 0$		$\theta_0 \ll 1$; θ растет с $ \eta $	минимум и максимум
	$\ln \gamma < 0, \ln \rho > 0$		$\theta_0 \approx 1$; θ снижается с $ \eta $	минимум и максимум
	$\ln \gamma < 0, \ln \rho < 0$		$\theta_0 \ll 1$; θ снижается с $ \eta $	максимум
$ \ln \rho \gg \ln \gamma $	$\ln \rho > 0, \ln \gamma > 0$		$\theta_0 \approx 1$; θ растет с $ \eta $	максимум
	$\ln \rho > 0, \ln \gamma < 0$		$\theta_0 \approx 1$; θ снижается с $ \eta $	нет экстремумов
	$\ln \rho < 0, \ln \gamma > 0$		$\theta_0 \ll 1$; θ растет с $ \eta $	нет экстремумов
	$\ln \rho < 0, \ln \gamma < 0$		$\theta_0 \ll 1$; θ снижается с $ \eta $	максимум
$\gamma = 1$	$\rho \gg 1$		$\theta_0 \approx 1$; $\theta(\eta) = \theta_0$	нет экстремумов
	$\rho = 1$		$\theta(\eta) = \theta_0 = 0,5$	нет экстремумов
	$\rho \ll 1$		$\theta_0 \ll 1$; $\theta(\eta) = \theta_0$	нет экстремумов

Сопоставление $\lg R_1, \eta$ -зависимости с зависимостями $\lg k_i$ от η показывает, что при перенапряжении η_1 , отвечающем минимуму R_1 ,

выполняется равенство $k_{-1} = k_1$, а при перенапряжении η_2 , отвечающем максимуму R_1 , выполняется равенство $k_{-1} = k_2$. Таким образом,

при меньшей, чем η_1 , катодной поляризации выполняется соотношение $k_{-1} \gg k_1 \gg k_2$. При этом из (8) следует, что при любых α_1 и α_2 :

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_1}. \quad (12)$$

Более подробно рассмотрим два соотношения кинетических параметров стадий.

а) $k_{-1} \gg k_1 \gg k_2$. Константа k_2 определяется из равенства $k_1 k_2 = k_{-1} k_2$ [2, 11] и в этом случае будет иметь наименьшее значение. При указанном соотношении кинетических параметров в определенном интервале перенапряжений существует квазиравновесие в реакции Фольмера. Пример зависимости сопротивления переноса заряда от перенапряжения приведен на рис. 2. Сопоставление $\lg R_1, \eta$ -зависимости с зависимостями $\lg k_i$ от η показывает, что при перенапряжении η_1 , отвечающем минимуму R_1 , выполняется равенство $k_{-1} = k_1$, а при перенапряжении η_2 , отвечающем максимуму R_1 , выполняется равенство $k_{-1} = k_2$. Таким образом, при меньшей, чем η_1 , катодной поляризации выполняется соотношение $k_{-1} \gg k_1 \gg k_2$. При этом из (8) следует, что при любых α_1 и α_2 :

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_1}. \quad (12)$$

При $\eta_1 > \eta > \eta_2$ выполняется соотношение $k_1 \gg k_{-1} \gg k_2$. При этом из (8) следует, что при любых α_1 и α_2 :

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_{-1}}. \quad (13)$$

Наконец, при $\eta < \eta_2$ выполняется соотношение $k_1 \gg k_2 \gg k_{-1}$. Тогда из (8) следует

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{(\alpha_1 + \alpha_2)k_2}. \quad (14)$$

В частном случае $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ уравнение (14) переходит в

$$R_1 = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{k_2}. \quad (15)$$

Из условия равенства $k_{-1} = k_1$ при $\eta = \eta_1$ следует выражение, справедливое независимо от величины α_1 :

$$\eta_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1^0}{k_{-1}^0}. \quad (16)$$

Аналогично, для перенапряжения, при котором R_1 максимально,

$$\eta_2 = \frac{RT}{(\beta_1 + \alpha_2)F} \ln \frac{k_2^0}{k_{-1}^0}. \quad (17)$$

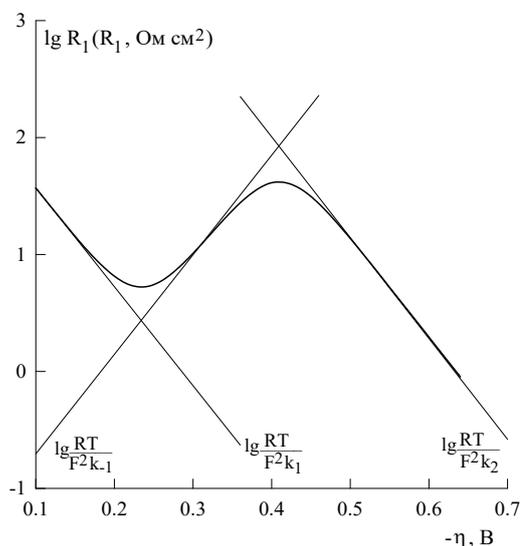


Рис. 2. Расчетная зависимость логарифма сопротивления переноса заряда от η для механизма Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы Ленгмюра. Кинетические параметры: $k_1^0 = 10^{-9}$, $k_{-1}^0 = 10^{-5}$, $k_2^0 = 10^{-12}$, $k_{-2}^0 = 10^{-16}$ (все константы скорости – в моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$. Прямые линии – зависимости логарифмов сопротивлений (12), (13) и (15) от η

Таким образом, прямолинейные участки $\lg R_1, \eta$ -зависимости при $\eta > \eta_1$, $\eta_1 > \eta > \eta_2$ и $\eta < \eta_2$ описываются выражениями (12), (13) и (15) для сопротивлений элементарных стадий $\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}}$, $\text{H}_{\text{адс}} = \text{H}^+ + \text{e}$, $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2$ (в кис-

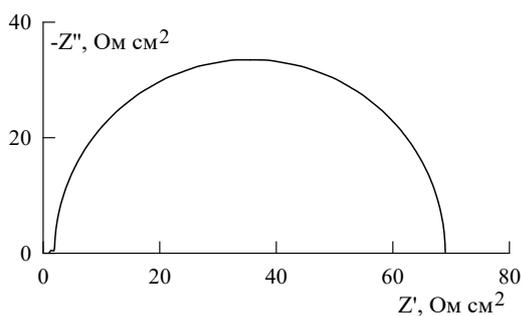
лых средах) или $\text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^-$, $\text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{e}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{\text{адс}} + \text{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (в щелочных средах). Экстраполяцией прямолинейных участков до $\eta = 0$ можно получить значения констант скорости k_1^0 , k_{-1}^0 , k_2^0 , а из наклонов этих участков можно определить значения коэффициентов переноса α_1 , β_1 , α_2 . Значения констант скорости дополнительно можно найти, используя соотношения (16), (17).

Таким образом, прямолинейные участки $\lg R_1, \eta$ -зависимости при $\eta > \eta_1$, $\eta_1 > \eta > \eta_2$ и $\eta < \eta_2$ описываются выражениями (12), (13) и (15) для сопротивлений элементарных стадий $\text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}}$, $\text{H}_{\text{адс}} = \text{H}^+ + \text{e}$, $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2$ (в кислых средах) или $\text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^-$, $\text{H}_{\text{адс}} +$

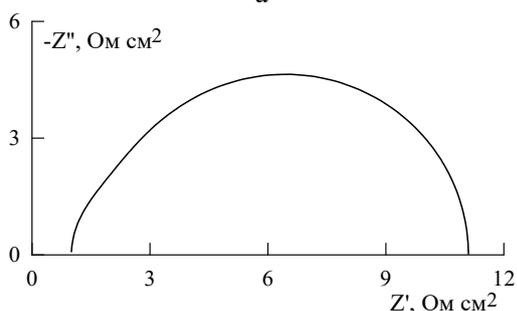
$\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{e}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_{\text{адс}} + \text{e} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (в щелочных средах).

Экстраполяцией прямолинейных участков до $\eta = 0$ можно получить значения констант скорости k_1^0 , k_{-1}^0 , k_2^0 , а из наклонов этих участков можно определить значения коэффициентов переноса α_1 , β_1 , α_2 . Значения констант скорости дополнительно можно найти, используя соотношения (16), (17).

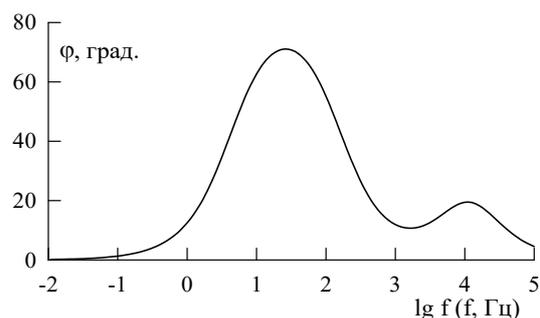
Следует отметить, что при уменьшении отношения k_1^0/k_2^0 прямолинейный участок между экстремумами на $\lg R_1, \eta$ -зависимости сокращается, и наблюдаемый наклон $|d \lg R_1 / d \eta|$ в этой области $\eta_1 > \eta > \eta_2$ может быть меньше теоретического значения $\beta_1 F / (2,3RT)$.



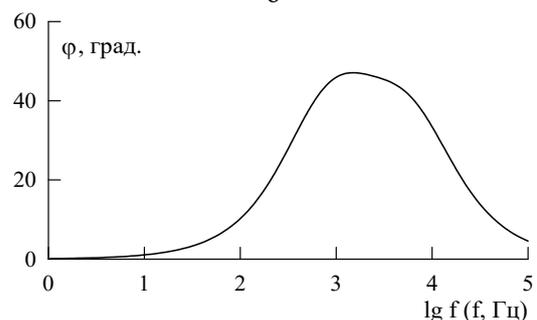
а



в



б



г

Рис. 3. Теоретические графики Найквиста (а, в) и Боде (б, г) $k_1^0 = 10^{-9}$, $k_{-1}^0 = 10^{-5}$, $k_2^0 = 10^{-12}$, $k_{-2}^0 = 10^{-16}$ (все константы скорости – в моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ при перенапряжении $-0,3 \text{ В}$ (а, б) и $-0,4 \text{ В}$ (в, г)

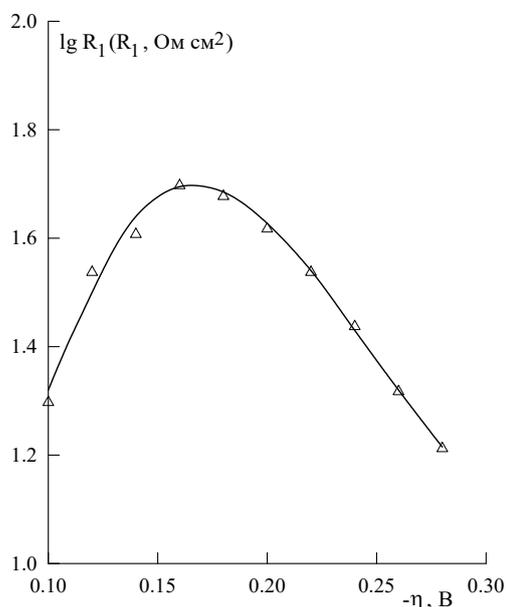
Применим полученные соотношения к экспериментальным данным для LaNi_2Ge_2 -электрода в 1 М и 4 М КОН. Зависимости $\lg R_1$ от перенапряжения для LaNi_2Ge_2 -электрода в

щелочных растворах при 24°C показаны на рис. 4. Значения pH растворов КОН, необходимые для вычисления равновесного потенци-

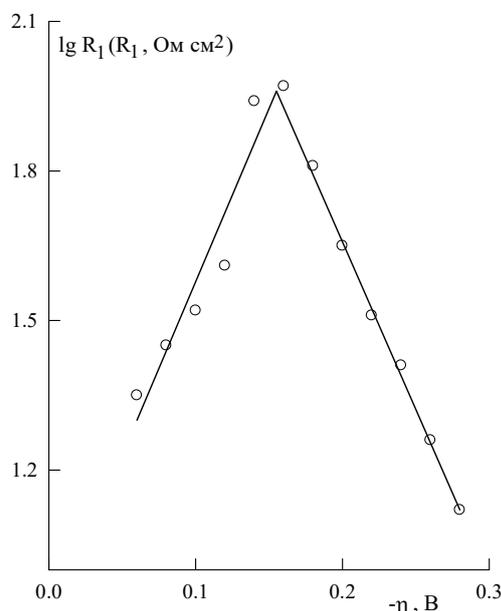
ала и перенапряжений, были определены на основании данных из [13, 14].

В работе [6] был сделан вывод, что на $\text{La-Ni}_2\text{Ge}_2$ параллельно с выделением H_2 происходит абсорбция водорода материалом электрода. Расчеты по соотношениям, приведенным в [15], при $k_1^\circ = 10^{-9}$, $k_{-1}^\circ = 10^{-5}$, $k_2^\circ = 10^{-12}$, $k_{-2}^\circ = 10^{-16}$ (все константы – в моль $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ показывают, что при невысоких значениях константы скорости абсорбции k_a влияние абсорбции водорода на $\lg R_1, \eta$ -зависимость почти незаметно. Лишь при k_a на три порядка вели-

чины выше, чем k_2° , максимальное значение $\lg R_{1,\text{max}}$ понижается примерно на 0,03, при различии k_a и k_2° на 4 порядка величины понижение $\lg R_{1,\text{max}}$ составляет около 0,25; перенапряжение, при котором наблюдается максимум R_1 , при этом не изменяется. Реакция абсорбции водорода (РАВ) в основном сказывается на параметрах R_2 и C_2 . Таким образом, описанный выше анализ $\lg R_1, \eta$ -зависимости будет справедлив с хорошим приближением и при наличии РАВ.



а



б

Рис. 4. Зависимость $\lg R_1$ от перенапряжения для LaNi_2Ge_2 -электрода в 1 М КОН (а) и 4 М КОН (б) при 24°C

По методике, описанной в работе [6], были найдены значения констант скорости стадий Гейровского и абсорбции водорода: в 1 М КОН $k_2^\circ = 2 \cdot 10^{-10}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), $k_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$); значения приводятся на видимую поверхность электрода. Из участка левее максимума на $\lg R_1, \eta$ -кривой (рис. 4,а) с учетом соотношения (13) получаем $k_{-1}^\circ = 9,4 \cdot 10^{-8}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), $\beta_1 = 0,52$. Как видно из рис. 4,а, перенапряжение максимума R_1 равно -0,16 В.

Отсюда, используя выражение для η_2 , получаем $k_2^\circ = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), что хорошо согласуется с величиной $k_2^\circ = 2 \cdot 10^{-10}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), найденной из нисходящего участка $\lg R_1, \eta$ -кривой. Аналогично, в 4 М КОН из максимума R_1 можно определить: $k_{-1}^\circ = 3,7 \cdot 10^{-8}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), $\beta_1 = 0,41$, $k_2^\circ = 8,8 \cdot 10^{-11}$ моль/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Из двух альтернативных наборов кинетических параметров [11,12], для LaNi_2Ge_2 -электрода выбирается случай $k_1^\circ > k_2^\circ$,

поскольку все компоненты данного интерметаллического соединения характеризуются высокой теплотой адсорбции водорода [6].

В изученном интервале η минимум R_1 для LaNi_2Ge_2 -электродане наблюдается в обоих растворах, хотя остается некоторая вероятность появления минимума при $|\eta| < 0,1$ В в 1 М КОН или при $|\eta| < 0,06$ В в 4 М КОН. Независимо от того, отсутствует минимум R_1 или он имеется при низких перенапряжениях, можно сделать вывод, что значение константы k_1° довольно велико: оно или близко к значению k_{-1}° или же превышает k_{-1}° . Параметр $\gamma = i_1^\circ/i_2^\circ = k_{-1}^\circ/k_2^\circ$ равен 470 и 420 в 1 М КОН и 4 М КОН, соответственно. По-видимому, для LaNi_2Ge_2 выполняются соотношения $|\ln\gamma| \gg |\ln\rho|$, $\ln\gamma > 0$, $\ln\rho > 0$.

Таким образом, анализ максимума на зависимости сопротивления переноса заряда от перенапряжения позволил получить некоторые характеристики кинетики РВВ на LaNi_2Ge_2 , дополняющие кинетические данные в работе [6].

Заключение

Получены общее уравнение (8) и частные уравнения (12)–(15) для сопротивления переноса заряда $R_{ct} = R_1$ в реакции выделения водорода, протекающей по механизму Фольмера–Гейровского при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбции водорода. В определенных интервалах перенапряжения сопротивление R_1 выражается через константу скорости отдельной стадии. Показано, что в зависимости от соотношения кинетических параметров стадий РВВ возможны три случая: 1) на $\lg R_1, \eta$ -зависимости отсутствуют экстремумы; 2) на $\lg R_1, \eta$ -кривой имеется максимум; 3)

на $\lg R_1, \eta$ -кривой имеются минимум и максимум. Получены уравнения (16) и (17) для перенапряжений η_1 и η_2 , отвечающих минимуму и максимуму.

Если имеется минимум и максимум R_1 , то из одной $\lg R_1, \eta$ -кривой можно определить все константы скорости k_i° и k_{-i}° и все коэффициенты переноса α_i ($i = 1, 2$). Но анализ зависимости $\lg R_1$ от η не позволяет сделать выбор одного из двух альтернативных наборов кинетических параметров, получаемых при перестановке $k_1^\circ \leftrightarrow k_2^\circ$, $k_{-1}^\circ \leftrightarrow k_{-2}^\circ$, $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$. Если имеется только максимум R_1 , то из $\lg R_1, \eta$ -кривой не определяется константа скорости, имеющая более высокое значение среди констант скорости стадий в прямом направлении. При отсутствии экстремумов на $\lg R_1, \eta$ -кривой из этой зависимости можно определить только меньшую по величине константу скорости стадии в прямом направлении и соответствующий коэффициент переноса.

Список литературы

1. *Sluyters-Rehbach M.* Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation. Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994) // *Pure and Applied Chemistry*. 1994. Vol. 66, № 9. P. 1831–1891.
2. *Lasia A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. New York: Springer Science + Business Media, 2014. 367 p.
3. *Harrington D.A., van den Driessche P.* Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56. P. 8005–8013.

4. Harrington D.A. The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2015. Vol. 737. P. 30–36.
5. Harrington D.A., Conway B.E. Ac impedance of faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates – I. Kinetic theory // Electrochimica Acta. 1987. Vol. 32, № 12. P. 1703–1712.
6. Kichigin V.I., Shein A.B. An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi_2Ge_2 and LaNi_2Ge_2 electrodes in alkaline solution // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2018. Vol. 830–831. P. 72–79.
7. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 36. P. 19484–19518.
8. Kichigin V.I., Shein A.B. Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. 2014. Vol. 138. P. 325–333.
9. Lasia A. Impedance spectroscopy applied to the study of electrocatalytic processes // Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry / K. Wandelt editor. Elsevier. 2018. P. 241–263.
10. Эренбург Р.Г. Кинетические уравнения и экстраполированные стехиометрические числа механизма разряд – электрохимическая десорбция // Электрохимия. 1974. Т. 10, № 11. С. 1641–1648.
11. de Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. Existence of two sets of kinetic parameters in the correlation of the hydrogen electrode reaction // Journal of the Electrochemical Society. 2000. Vol. 147, № 5. P. 1619–1622.
12. Lasia A., Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1990. Vol. 294. P. 123–141.
13. Licht S. pH measurement in concentrated alkaline solutions // Analytical Chemistry. 1985. Vol. 57, № 2. P. 514–519.
14. Einerhand R.E.F., Visscher W.H.M., Barendrecht E. pH measurement in strong KOH solutions with a bismuth electrode // Electrochimica Acta. 1989. Vol. 34, № 3. P. 345–353.
15. Kichigin V.I., Shein A.B. Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 201. P. 233–239.

References

1. Sluyters-Rehbach, M. (1994) “Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation. Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994)”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 9, pp. 1831–1891.
2. Lasia, A. (2014) *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer Science + Business Media, New York.
3. Harrington, D.A. and van den Driessche, P. (2011) “Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 8005–8013.
4. Harrington, D.A. (2015) “The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 737, pp. 30–36.
5. Harrington, D.A. and Conway, B.E. (1987) “Ac impedance of faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates – I. Kinetic theo-

- ry”, *Electrochimica Acta*, vol. 32, no 12, pp. 1703–1712.
6. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2018) “An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi_2Ge_2 and LaNi_2Ge_2 electrodes in alkaline solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 830–831, pp. 72–79.
 7. Lasia, A. (2019) “Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no 36, pp. 19484–19518.
 8. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2014) “Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, vol. 138, pp. 325–333.
 9. Lasia, A. (2018) Impedance spectroscopy applied to the study of electrocatalytic processes. In K. Wandelt (ed.) *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, pp. 241–263.
 10. Erenburg, R.G. (1974) “Kinetic equations and extrapolated stoichiometric numbers of the discharge – electrochemical desorption mechanism”, *Electrochemistry*, vol. 10, no 11, pp. 1641–1648. (In Russ.)
 11. de Chialvo, M.R.G. and Chialvo, A.C. (2000) “Existence of two sets of kinetic parameters in the correlation of the hydrogen electrode reaction”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no5, pp. 1619–1622.
 12. Lasia, A. and Rami, A. (1990) “Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol.294, pp. 123–141.
 13. Licht, S. (1985) “pH measurement in concentrated alkaline solutions”, *Analytical Chemistry*, vol.57, no 2, pp.514–519.
 14. Einerhand, R.E.F., Visscher, W.H.M., and Barendrecht E. (1989) “pH measurement in strong KOH solutions with a bismuth electrode”, *Electrochimica Acta*, vol. 34, no3, pp. 345–353.
 15. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2016) “Influence of hydrogen absorption on the potential dependence of the Faradaic impedance parameters of hydrogen evolution reaction”, *Electrochimica Acta*, vol. 201, pp. 233–239.

Об авторе

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

About the author

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

Информация для цитирования:

Кичигин В.И. Об экстремумах на зависимости сопротивления переноса заряда в реакции выделения водорода от потенциала электрода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 154–163. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-154-163.

Kichigin V.I. *Ob ekstremumakh na zavisimosti soprotivleniia perenosa zariada v reaktsii vy-deleniia vodoroda ot potentsiala elektroda* [On the extrema on the potential dependence of the charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2021. Vol. 11. Issue 2. P. 154–163 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2021-2-154-163.

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

Общие положения

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

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

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

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

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

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

Представление рукописей

Рукописи статей представляются в редакцию в электронном виде через сайт журнала <http://press.psu.ru> или по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. К статье должны быть приложены: заключение о возможности открытого опубликования; лицензионный договор, подписанный всеми авторами; список трех потенциальных рецензентов. Образец договора размещен на сайте <http://press.psu.ru> в разделе «Вестник Пермского университета. Серия Химия – От-

править статью», а также может быть запрошен по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. Статья не может быть принята к печати, пока авторы не представили указанных документов.

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

Правила оформления статьи

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

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

При оформлении статьи необходимо различать знаки дефис (-) и тире (–), знаки ноль (0) и букву О, английскую букву l (L) и единицу (1). Между числами ставится знак тире без отбивки (пробелов), напр.: 12–15. Пробел ставится между инициалами и фамилией, цифрой и размерностью кроме градусов, процентов и промилле, знаком номера или параграфа и числом, в ссылках на рисунки и таблицы (рис. 1, табл. 1). Пробел не ставится между кавычками или скобками и заключенными в них словами, числом и буквой в обозначениях (рис. 1а). Точка ставится после сносок (в том числе в таблицах), примечаний к таблице, подписей к рисункам, сокращений, кроме подстрочных индексов, соответствующих одному слову. Точка не ставится: после УДК, названий статьи, таблиц и рисунков, фамилий авторов, адресов, заголовков и подзаголовков, размерностей. Следует избегать смешанного употребления русских и латинских индексов. Все сокращения должны быть расшифрованы, за исключением небольшого числа общеупотребительных.

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

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

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

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

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

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

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

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

Структура рукописи

Первая страница рукописи оформляется следующим образом:

- Индекс Универсальной десятичной классификации (УДК).
- Авторы (инициалы перед фамилией), фамилии иностранных авторов пишутся на языке оригинала, для языков с нелатинским шрифтом приводится англоязычная транскрипция.
- Полное наименование учреждений, где работают авторы. Указываются традиционные названия учебных учреждений и академических институтов без формы принадлежности. После наименования организации указывается город и страна.
- Название статьи. Следует исключить использование в названии аббревиатур, математических и специальных символов.
- Аннотация объемом 100–150 слов должна содержать сжатое описание основных результатов исследования и путей их достижения и новизну исследования. Использование аббревиатур и специальных символов не допускается.
- Ключевые слова (от 3 до 6) характеризующие тематику статьи и не повторяющие ее название.

Далее приводятся все указанные данные на английском языке.

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

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

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

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

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

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

Оформление списка литературы

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

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

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

Источники в списке литературы оформляются в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008. В References указываются те же источники, что и в списке литературы и оформляются в соответствии со стандартом Harvard. Подробный образец оформления доступен на сайте ПГНИУ (psu.ru) в разделе Наука –

Научные журналы – Методические материалы, а также на сайте журнала (press.psu.ru) в разделе Отправка статей.

При подготовке References следует учитывать правила:

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

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

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

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

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

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

Примеры оформления Списка литературы и References

1. Статья на английском языке в англоязычном журнале

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

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

2. Статья на немецком языке, опубликованная в немецкоязычном журнале

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

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

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

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

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

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

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

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

5. Книги, монографии с авторами

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

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

6. Книги без авторов под общей редакцией

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

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

7. Главы в книге

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

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

8. Патенты

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

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

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 11 (2021)

Выпуск 2

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *В.Е. Пирожкова*

Компьютерная верстка *Д.В. Байбародских*

Дизайн обложки *И.В. Машевская*

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

Адрес редакции:
614990, Пермский край, г. Пермь,
ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-67-08;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать .06.2021. Выход в свет

Формат 60x84 $\frac{1}{8}$. Усл. печ. л. 8,32. 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

Распространяется бесплатно