

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

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

Главный редактор:

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

Редакционный совет

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

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

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

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

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

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

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

Ким Дмитрий 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

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 physicochemical 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.

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

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

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Третьяков Н.А., Масливец А.Н.

Методы синтеза 3-гидроксипиррол-2-онов, спироаннелированных пяти- и шестичленными гетероциклами 51

Ельчищева Ю.Б., Ситникова М.А., Павлов П.Т.

Разработка спектрофотометрической методики определения ионов меди (II) с N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразином 83

Кичигин В.И., Шеин А.Б.

Кинетика реакции выделения водорода на LnNi_2Ge_2 -электродах (Ln = лантанид) в щелочном растворе 92

Шавкунов С.П., Сидорова И.П.

Активация угольного электрода соединениями цинка 101

CONTENTS

Nikita A. Tretyakov, Andrey N. Maslivets

Methods of synthesis of 3-hydroxypyrrol-2-ones spiro-annulated by five- and six-membered heterocycles 51

Yulia B. Elchishcheva, Maria A. Sitnikova, Petr T. Pavlov

Development of spectrophotometric method of copper (II) ions determination with N-benzyloyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine 83

Vladimir I. Kichigin, Anatoliy B. Shein

The kinetics of the hydrogen evolution reaction on LnNi_2Ge_2 (Ln = lanthanide) electrodes in alkaline solution 92

Sergey P. Shavkunov, Irina P. Sidorova

Activation of carbon electrode with zinc compounds 101

— ОБЗОРЫ —

Научная статья

УДК 547.745

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-51-82>

**Методы синтеза 3-гидроксипиррол-2-онов,
спироаннелированных пяти- и шестичленными гетероциклами**

Никита Алексеевич Третьяков, Андрей Николаевич Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Описаны литературные источники, описывающие синтез спиросоединений, содержащих 3-гидроксипиррол-2-оновый фрагмент. Цель этого литературного обзора – показать место и удобство методов синтеза спиросоединений, содержащих 3-гидроксипиррол-2-оновый фрагмент, именно гетероциклизацией 1Н-пиррол-2,3-дионов по сравнению с другими методами их синтеза.

Ключевые слова: 1Н-пиррол-2,3-дионы; гетеро[е]пиррол-2,3-дионы; 3-гидроксипиррол-2-оны; спироаннелирование.

Для цитирования: Третьяков Н.А., Масливец А.Н. Методы синтеза 3-гидроксипиррол-2-онов, спироаннелированных пяти- и шестичленными гетероциклами // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 2. С. 51–82. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-51-82>.

OriginalArticle

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-51-82>

**Methods of synthesis of 3-hydroxypyrrol-2-ones
spiro-annulated by five- and six-membered heterocycles**

Nikita A. Tretyakov, Andrey N. Maslivets

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. Literature sources describing the synthesis of spiro compounds containing a 3-hydroxypyrrol-2-one fragment are described. The purpose of this literature review is to show the place and convenience of methods for the synthesis of spiro compounds containing a 3-hydroxypyrrol-2-one fragment heterocyclization of 1H-pyrrol-2,3-diones, compared with other methods of their synthesis.

Key words: 1H-pyrrol-2,3-diones, hetero[e]pyrrol-2,3-diones, 3-hydroxypyrrol-2-ones, spiro-annulation

For citation: Tretyakov, N.A. and Maslivets, A.N. (2023) “Methods of synthesis of 3-hydroxypyrrol-2-ones spiro-annulated by five- and six-membered heterocycles”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 51–82. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-51-82>



В литературе описаны методы синтеза следующих классов спиросоединений, содержащих 3-гидроксипиррол-2-оновый фрагмент: спиро[пиррол-2-циклопентан]-5-онов, спиро[пиррол-2,3'-фуран]-2-онов, спиро[пиррол-2,3'-пиррол]-5-онов, спиро[пиррол-2,3'-индол]-5-онов, спиро[пиррол-2,5'-имидазол]-5-онов,

спиро[пиррол-2,5'-тиазол]-5-онов, спиро[пиррол-2-циклогексан]-5-онов, спиро[пиррол-2-пиран]-5-онов, спиро[пиррол-2-пиперидин]-5-онов, спиро[пиррол-2,2'-пиазин]-5-онов, спиро[пиррол-2,2'-хиноксалин]-5-онов и спиро[пиррол-2,2'-тиазин]-5-онов (схема 1).

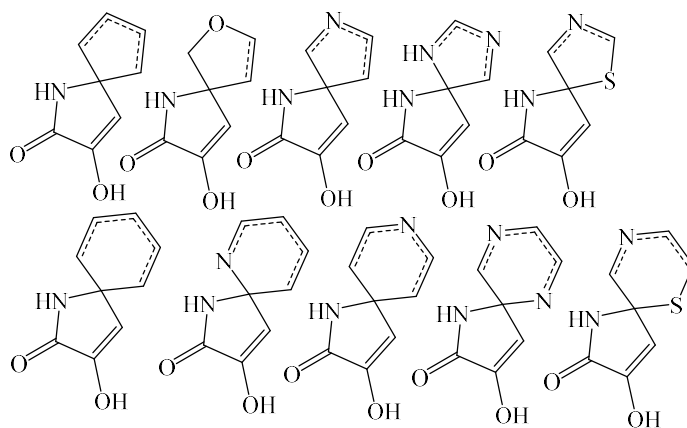


Схема 1

Образование

спиро[пиррол-2,1'-циклопентан]-5-онов

В литературе имеются два примера образования 3-гидроксипиррол-2-онов, аннелированных спиро-циклопентановым циклом.

При взаимодействии L-триптофана и 3-(1*H*-индол-3-ил)-2-оксипропанамида образуется 3-гидрокси-4,7,8-три(1*H*-индол-3-ил)-1-азаспиро[4.4]нон-3,7-диен-2,6,9-трион [1] (схема 2).

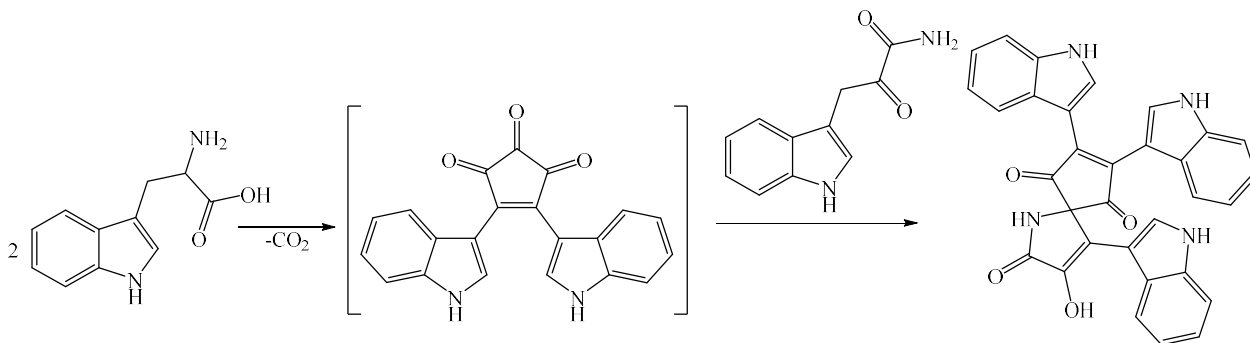


Схема 2

При взаимодействии *N*-арил-9*H*-флуорен-9-имин оксидов и этил 2-бензилбут-2,3-диеноата образуются этил 3'-бензил-4',5'-диоксо-1'-

фенилспиро[флуорен-9,2'-пирролидин]-3'-карбоксилаты [2] (схема 3).

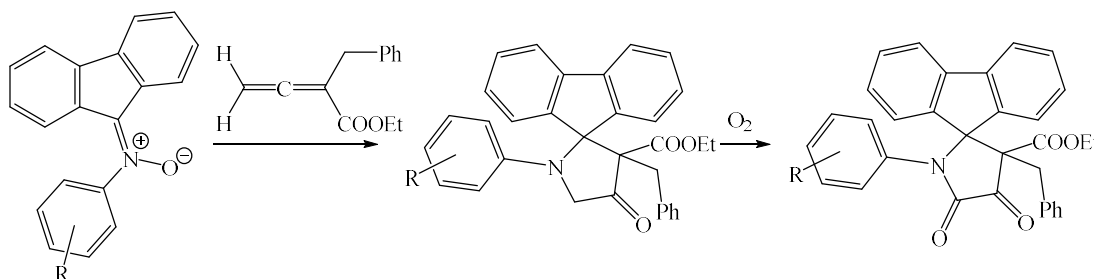


Схема 3

В первом случае происходит замыкание гидроксипирролонового цикла за счет последовательного образования связей C^3-C^{spiro} и N^1-C^{spiro} , во втором – модификация имеющегося пиррольного цикла.

Образование спиро[пиррол-2,3'-фуран]-2-онов

В литературе описаны несколько примеров синтеза 3-гидроксипиррол-2-онов, аннелированных спиро-фурановым циклом. Во всех исследованных случаях происходит надстройка 3-гидроксипиррол-2-онов спиро-фурановым циклом за счет последовательного образования

связей C^4-C^{spiro} и $O-C(=O)-C^{spiro}$ фуранового цикла.

При взаимодействии 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и ОН енольной формы карбоциклического енола атомов C^{3a} и C^4 пирролобензоксазинтриона с разрывом связи C^4-O^5 образуются 3'-ароил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)-6,6-диметил-6,7-дигидро-2*H*-спиро[бензофуран-3,2'-пиррол]-2,4,5'-(1'*H*,5*H*)-трионы [3, 4] (схема 4).

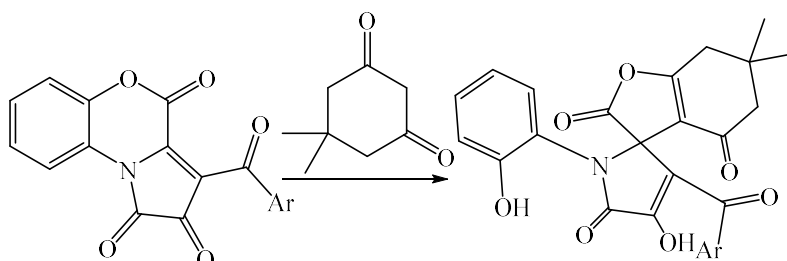


Схема 4

При взаимодействии 4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с хроман-2,4-дионом или с замещенными хинолин-2,4(1*H*,3*H*)-диолами вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и ОН енольной формы гетероциклического енола атома C^4 и группы $COOMe$ пирролдиона с отщеплением молекулы

метанола образуются соответственно 1'-арил-3'-ароил-4'-гидрокси-2*H*,4*H*-спиро[фуро[3,2-*c*]хромен-3,2'-пиррол]-2,4,5'-(1'*H*)-трионы или 1'-арил-3'-ароил-4'-гидрокси-2*H*-спиро[фуро[3,2-*c*]хинолин-3,2'-пиррол]-2,4,5'-(1'*H*,5*H*)-трионы [5] (схема 5).

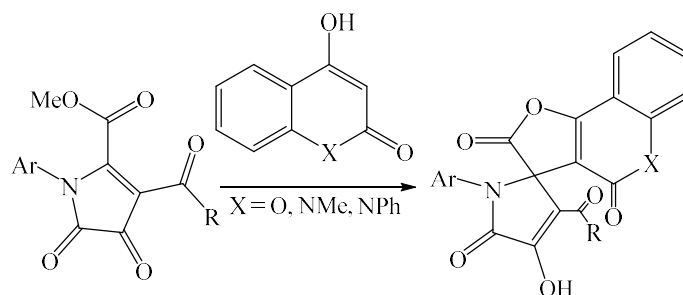


Схема 5

При взаимодействии 4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 2-гидроксиафталин-1,4-дионом по аналогичной

схеме образуются 1'-арил-3'-ароил-4'-гидрокси-2*H*-спиро[нафто[2,3-*b*]фуран-3,2'-пиррол]-2,4,5',9(1'*H*)-тетраоны [6] (схема 6).

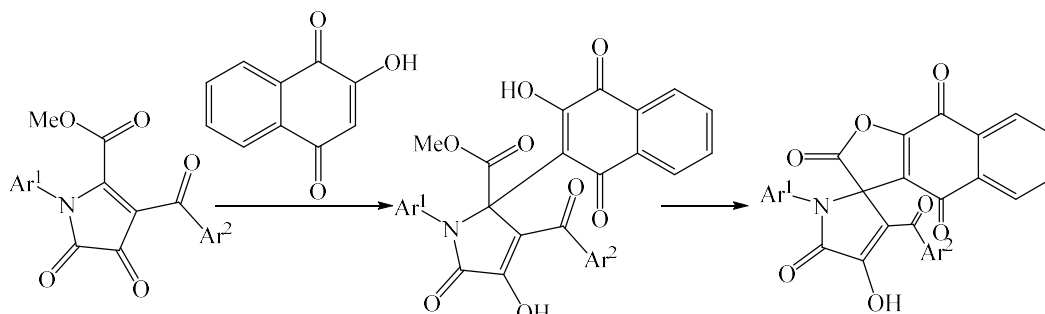


Схема 6

При взаимодействии 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с различными кетонами вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и ОН енольной формы метилкетона атомов C^{3a} и C^4 пирролобензоксазинтриона с разрывом связи C^4-O^5 обра-

зуются 4-ацил-3-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-7-окса-1-азаспиро[4.4]нон-3-ен-2,6-дионы и 4-ацил-1-(2-гидроксифенил)-1*H*,8*H*-6,8^{*a*}-метано[1,3]диоксепино[5,6-*b*]пиррол-2,3,8-трионы [7] (схема 7).

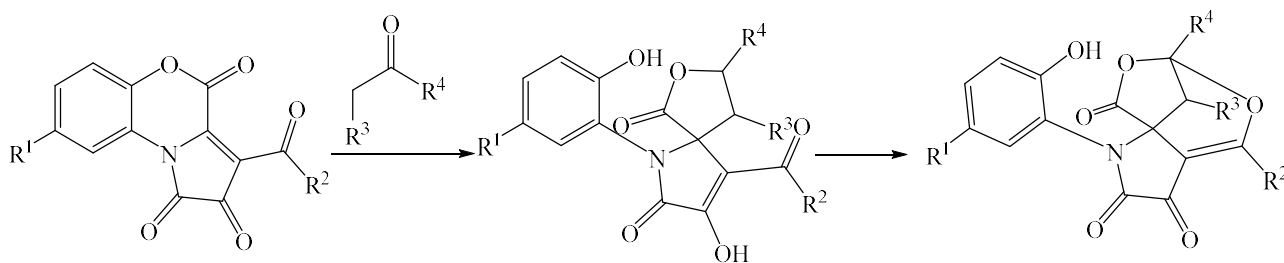


Схема 7

Образование

спиро[пиррол-2,3'-пиррол]-5-онов

В литературе описано большое количество примеров синтеза 3-гидроксипиррол-2-онов, аннелированных спиро-пиррольным циклом (или индольным фрагментом).

В большинстве исследованных случаев происходит надстройка 3-гидроксипиррол-2-онов спиро-пиррольным циклом (или индольным фрагментом) за счет последовательного образования связей C^4-C^{spiro} и $N-C(=O)-C^{spiro}$ пиррольного цикла вследствие атаки соот-

ветствующего 1,3-СН,НН-бинуклеофила моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов и гетероно[*e*]пиррол-2,3-дионов.

При взаимодействии 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 1,2,3,4-тетрагидрохинолином вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и NH хинолина атомов C^{3a} и C^4 пирролобензоксазинтриона с расщеплением связи C^4-O^5 образуются 3-ароил-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5',6'-дигидро-2'*H*,4'*H*-спиро[пиррол-2,1'-пирроло[3,2,1-*ij*]хинолин]-2',5'(1*H*)-дионы [8, 9] (схема 8).

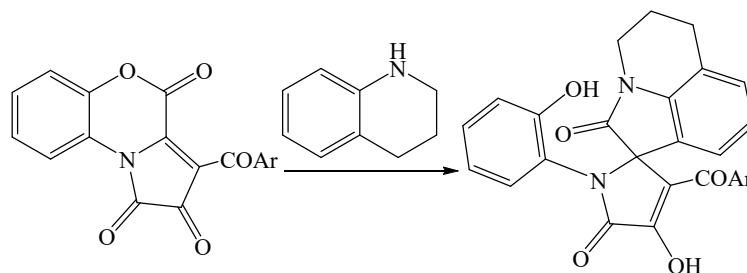


Схема 8

При взаимодействии 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с *N*-алкиланилинами вследствие нуклеофильной атаки группами β-СН и NH анилина атомов C^{3a} и C⁴ пирролобензоксазинтриона с расщеп-

лением связи C⁴-O⁵ образуются 1-алкил-3'-ароил-4'-гидрокси-1'-(2-гидроксифенил)спиро[индолин-3,2'-пиррол]-2,5'(1*H*)-дионы [10] (схема 9).

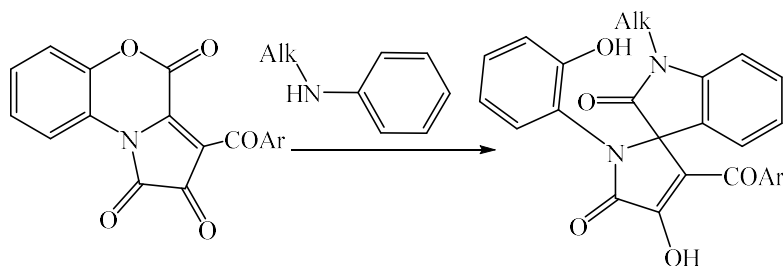


Схема 9

При взаимодействии 1-арил-4-ацил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с ациклическими енаминами вследствие нуклеофильной атаки группами β-СН и NH енаминной формы ациклического енамина атома C⁴ и

группы COOMe пирролдиона с отщеплением молекулы метанола образуются 1-арил-4-ацил-3-гидрокси-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дионы [11–20] (схема 10).

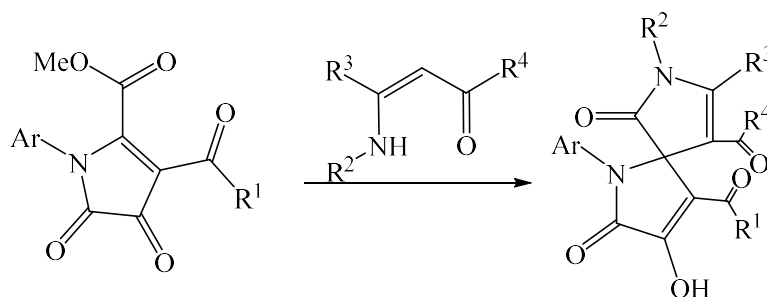


Схема 10

При взаимодействии 1-арил-4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 3-аминобут-2-еннитрилом вследствие нуклеофильной атаки группами β-СН и NH енаминной формы бутеннитрила атома C⁴ и и карбонильной группы ароильного

фрагмента у атома C⁴ пирролдиона с отщеплением молекулы воды образуются 1,6-диарил-4-ароил-3-гидрокси-8-метил-2-оксо-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,6,8-триен-9-карбонитрилы [21] (схема 11).

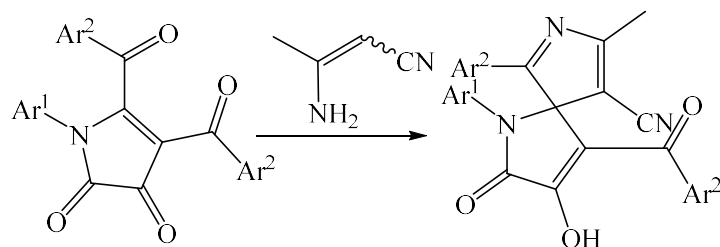


Схема 11

При взаимодействии 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с ациклическими енаминами вследствие нуклеофильной атаки группами β-СН и NH енаминной

формы пропена атомов C^{3a} и C⁴ пирролобензоксазинтриона с разрывом связи C⁴-O⁵ образуются 4-ароил-1-(гидроксифенил)-3-гидрокси-1,7-дiazаспиро[4.4]нон-3,8-диен-2,6-дионы и

мостиговые 1-(2-гидроксифенил)-4-арил-2,3,8(7H)-трионы [22–6] (схема 12).
1H,6H-6,8^a-метано-пирроло[2,3-e][1,3]оксазепин

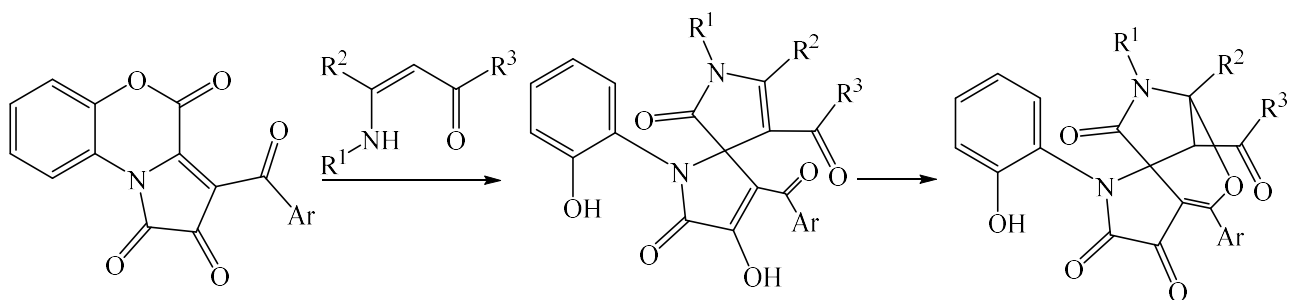


Схема 12

При взаимодействии 3-арил-1H-пирроло[2,1-c][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с алкалоидными 1-алкил-3,3-диметил-2-азаспиро[4.5]дека-1,6,9-триен-8-онами вследствие нуклеофильной атаки группами β-СН и NH enamинной формы азаспиродекатриенонов атомов С^{3a} и С⁴ пирролобензоксазинтриона с расщеплением связи С⁴-О⁵ образуются 7'-алкил-3''-арил-4''-гидрокси-1''-(2-гидроксифенил)-3',3'-

диметил-2',3'-дигидро-5H-диспиро[циклогексан-1,1'-пирролизин-6',2''-пиррол]-2,5-диен-4,5',5''(1''H)-трионы и мостиговые 11'-алкил-4'-арил-1'-(2-гидроксифенил)-8',8'-диметил-7',8'-дигидро-1'H,10'H-спиро[циклогексан-1,6'-[5^a,10^a]метано-дипирроло[2,1-b:2',3'-e][1,3]оксазепин]-2,5-диен-2',3',4,10'-тетраоны [27–30](схема 13).

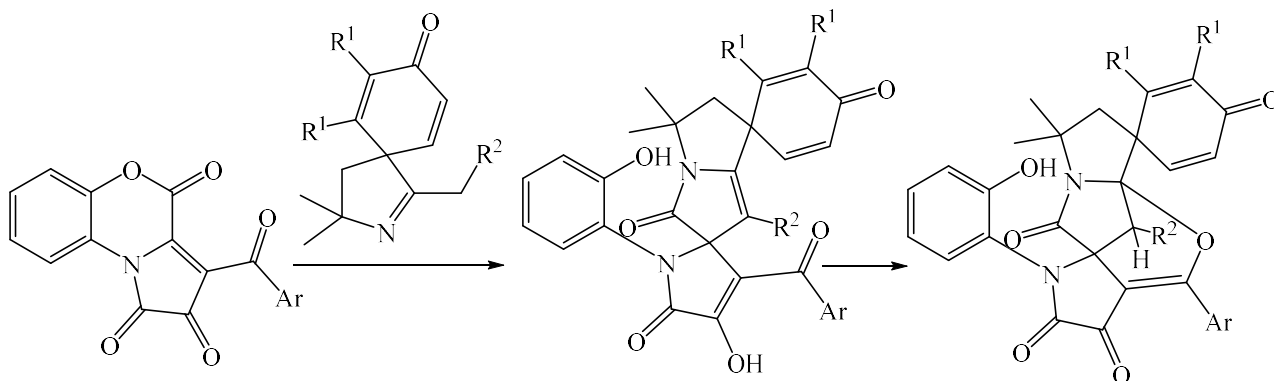


Схема 13

При взаимодействии метил 1-арил-3-ацил-4,5-диоксо-1H-пиррол-2-карбоксилатов с имидами димедона образуются 1'-арил-3'-ацил-4'-

гидрокси-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1H,1'H,5H)-трионы [31–39] (схема 14).

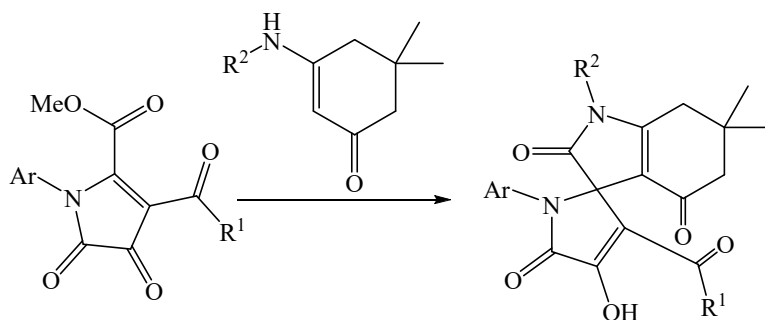


Схема 14

При взаимодействии 3-арил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и NH енаминной формы циклогексенона

атомов C^{3a} и C^4 пирролобензоксазинтриона с расщеплением связи C^4-O^5 образуются 3'-арил-1'-(2-гидроксифенил)-4'-гидрокси-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионы [40–44](схема 15).

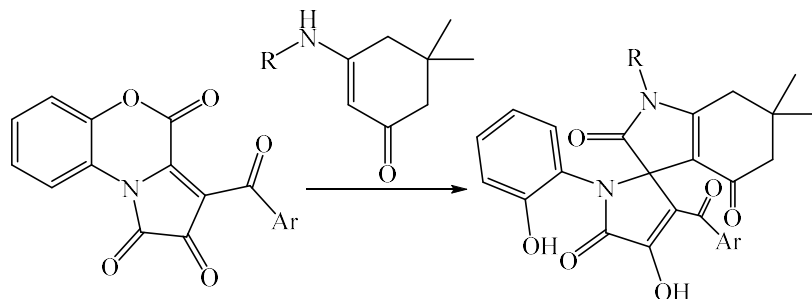


Схема 15

При взаимодействии 2-арил-8-ароил-3,4-дигидропирроло[1,2-*a*]пирозин-1,6,7(2*H*)-трионов с 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и NH енаминной формы цикло-

гексенона атомов C^{8a} и C^1 пирролопирозинтриона с расщеплением связи C^1-N^2 образуются 1'-(2-(ариламино)этил)-3'-ароил-4'-гидрокси-6,6-диметил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-трионы [45] (схема 16).

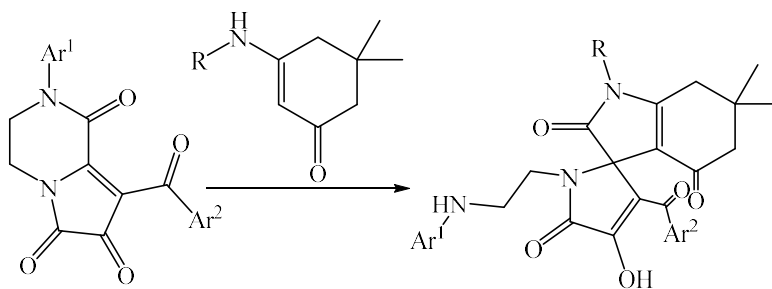


Схема 16

При взаимодействии 1-арил-5-метоксикарбонил-4-фенил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 6-амино-1,3-диметилурацилом вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и NH енаминной формы урацила атома C^4 и группы COOMe пирролдиона с отщеплением молекулы метанола образуются метил 6-арил-

10-бензоил-8-гидрокси-1,3-диметил-2,4,7-триоксо-1,2,3,4,6,7,8,9-октагидро-5*H*-5,8-метано-пиримидо[4,5-*e*][1,4]дiazепин-5-карбоксилаты и 1-арил-3-бензоил-4-гидрокси-1',3'-диметил-спиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-*d*]пиримидин]-2',4',5,6'(1*H*,1'*H*,3'*H*,7'*H*)-тетраоны [46] (схема 17).

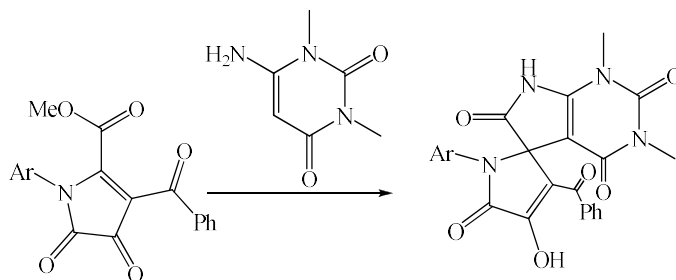


Схема 17

При взаимодействии 1-арил-4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 6-амино-1,3-диметилаурацилом вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и NH енаминной формы урацила атома С⁴ и карбонильной группы аро-

ильного фрагмента у атома С⁴ пирролдиона с отщеплением молекулы воды образуются 1,6'-диарил-3-ароил-4-гидрокси-1',3'-диметилспиро[пиррол-2,5'-пирроло[2,3-*d*]пиримидин]-2',4',5 (1*H*,1'*H*,3'*H*)-трионы [47] (схема 18).

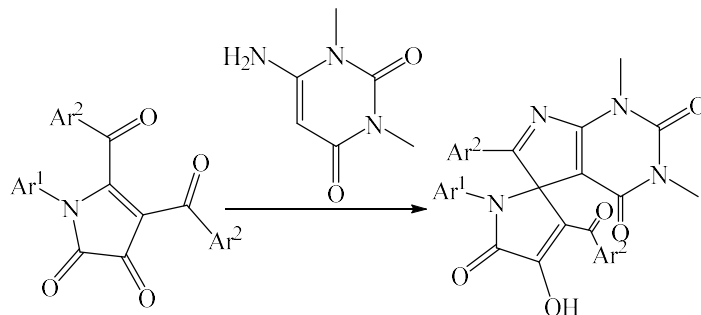


Схема 18

При взаимодействии 1-арил-4-ацил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 3-(ариламино)-1*H*-инден-1-онами вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и NH енаминной формы инденонов атома С⁴ и груп-

пы COOMe пирролдиона с отщеплением молекулы метанола образуются 1,1'-диарил-3'-ацил-4'-гидрокси-2*H*-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*)-трионы [48–50] (схема 19).

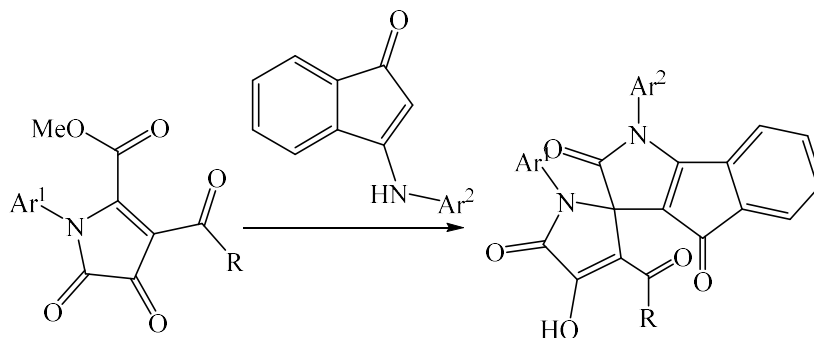


Схема 19

При взаимодействии 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,3,3-триметил-3,4-дигидроизохинолинами вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и NH енаминной формы изохинолинов ато-

ма С⁴ и группы COOMe пирролдиона с отщеплением молекулы метанола образуются 1-арил-3-ароил-4-гидрокси-5',5'-диметил-5',6'-дигидро-3'*H*-спиро[пиррол-2,2'-пирроло[2,1-*a*]изохинолин]-3',5(1*H*)-дионы [51–53] (схема 20).

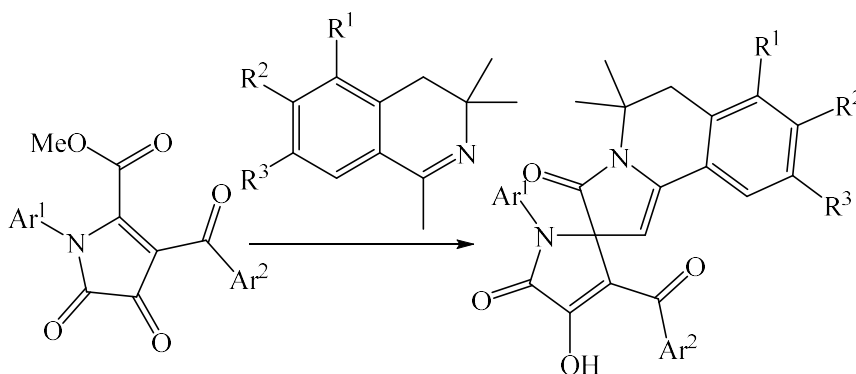


Схема 20

При взаимодействии 3-арил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 1-алкил-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолинами вследствие нуклеофильной атаки группами β -СН и NH енаминной формы изохинолинов

атомов C^{3a} и C^4 пирролобензоксазинтриона с разрывом связи C^4-O^5 образуются 3-арил-1-(2-гидроксифенил)-4-гидрокси-5',5'-диметил-5',6'-дигидро-3'*H*-спиро[пиррол-2,2'-пирроло[2,1-*a*]изохинолин]-3',5(1*H*)-дионы [54–56] (схема 21).

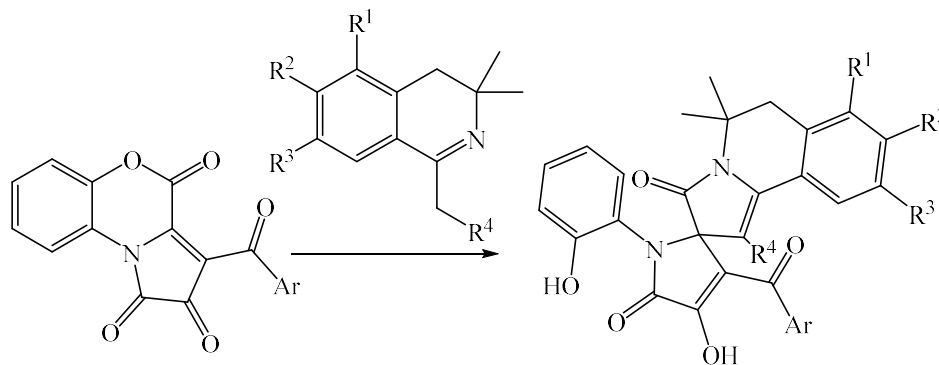


Схема 21

В некоторых случаях происходит замыкание гидроксипирролонового цикла за счет последовательного образования связей C^3-C^{spiro} и N^1-C^5 вследствие атаки иминов изатина соответствующими кетоэфирами. При взаимодействии 3-(фенилимино)-1*H*-инден-2(3*H*)-она и метил 3-

оксопропаноата вследствие нуклеофильной атаки группой β -СН енольной формы оксопропаноата атома C^3 инденона с последующей внутримолекулярной циклизацией образуются 3'-ацил-4'-гидрокси-1'-фенилспиро[индолин-3,2'-пиррол]-2,5'(1'*H*)-дионы [57] (схема 22).

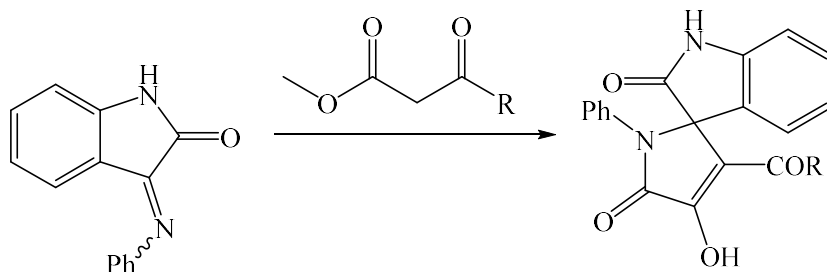


Схема 22

В трехкомпонентной реакции индолов, диметилацетилендикарбоксилата и анилинов по схеме, близкой к вышеописанной, образуются

метил 4'-гидрокси-2,5'-диоксо-1'-арил-1',5'-дигидроспиро[индолин-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилаты [58, 59] (схема 23).

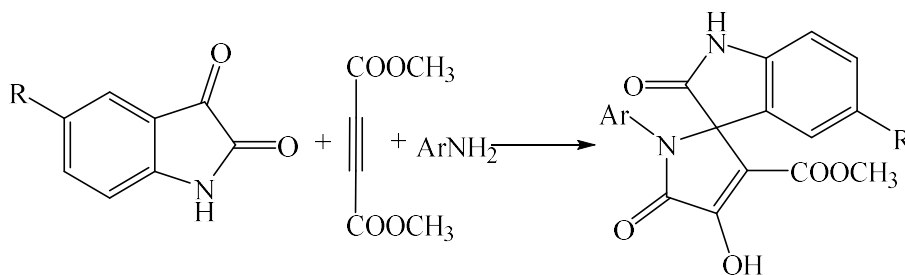


Схема 23

В трехкомпонентной реакции изатинов, алкил 2-оксопропаноатов и монозамещенных аминов вследствие, по мнению авторов, перво-

начального присоединения амина к атому C^3 изатина и последующей нуклеофильной атаки группой β -СН енольной формы оксопропа-

ноата атома C^3 иминоиндолинона с последующей внутримолекулярной циклизацией, обра-

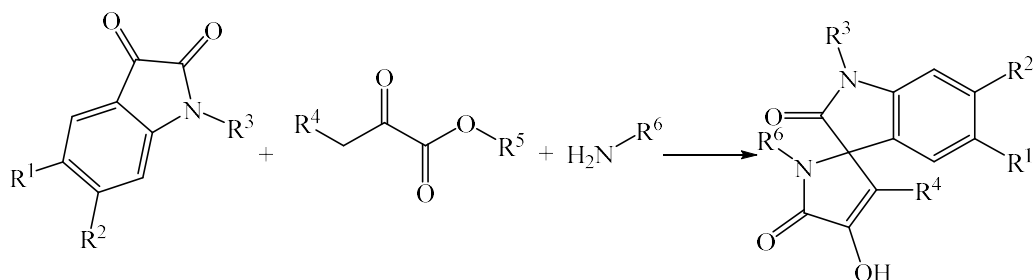


Схема 24

Образование спиро[пиррол-2,5'-имидазол]-5-онов

В литературе описаны 8 примеров образования 3-гидроксипиррол-2-онов, аннелированных спиро-имидазольным циклом. Во всех случаях происходит надстройка 3-гидроксипиррол-2-онов спиро-имидазольным циклом за счет последовательного образования связей N^1-C^{spiro} и $N^3-C(=O)-C^{spiro}$ имидазольного кольца вследствие атаки соответствующего 1,3-NH,NH-

зуются 4'-гидроксиспиро[индолин-3,2'-пиррол]-2,5'(1'-H)-дионы [60–63] (схема 24).

бинуклеофила моноциклических 1H-пиррол-2,3-дионов и гетерено[e]пиррол-2,3-дионов.

При взаимодействии 5-алкоксикарбонил-1-арил-4-ацил-1H-пиррол-2,3-дионов с мочевиной вследствие нуклеофильной атаки аминогруппами мочевины атома C^5 и группы COOAlk пирролдионов с отщеплением молекулы спирта образуются 6-арил-9-ацил-8-гидрокси-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-2,4,7-трионы [64, 65] (схема 25).

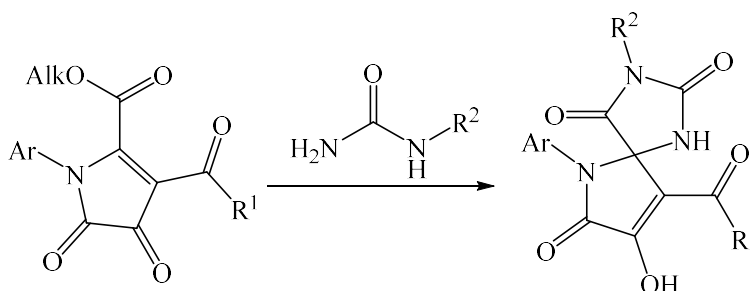


Схема 25

При взаимодействии 3-ацил-1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиомочевинами вследствие нуклеофильной атаки аминогруппами тиомочевин атомов C^{3a} и

C^4 пирролобензоксазинтриона с расщеплением связи C^4-O^5 образуются 9-ацил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионы [66, 67] (схема 26).

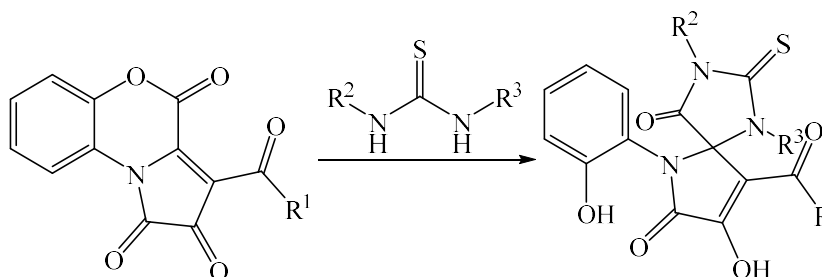


Схема 26

При взаимодействии 1-арил-4-арил-5-метокси-карбонил-1H-пиррол-2,3-дионов с дифенилгуа-

нидином вследствие нуклеофильной атаки аминогруппами гуанидина атома C^5 и группы

COOMe пирролдиона с отщеплением молекулы метанола образуются 6-арил-9-ароил-8-гидро-

кси-2-имино-1,3-дифенил-1,3,6-триазаспиро [4.4]нон-8-ен-4,7-дионы [68, 69] (схема 27).

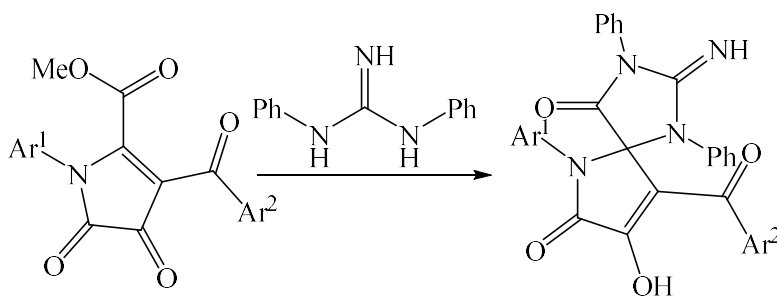


Схема 27

При взаимодействии 3-ароил-1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с дифенилгуанидином вследствие нуклеофильной атаки аминогруппами гуанидина атомов C^{3a} и C⁴ пирролобензоксазинтриона с расщеплением связи C⁴-O⁵ образуются 9-ароил-6-(2-

гидроксифенил)-8-гидрокси-2-имино-1,3-дифенил-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионы и 9-ароил-6-(2-гидроксифенил)-2-имино-4,7-диоксо-1,3-дифенил-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-8-олаты [70, 71] (схема 28).

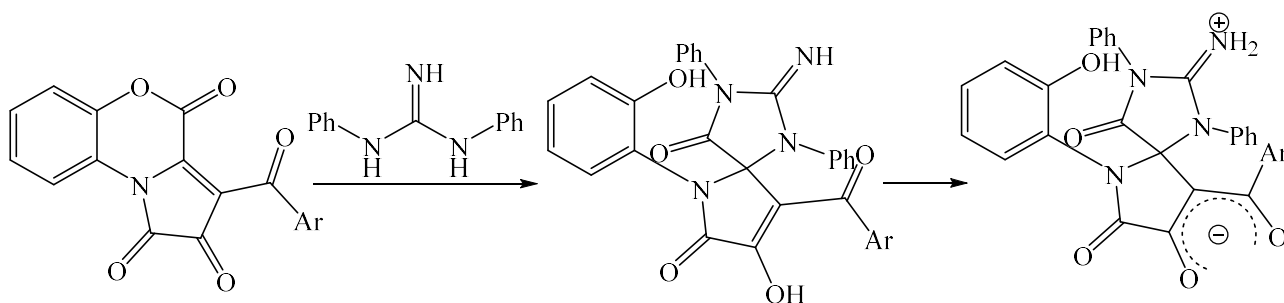


Схема 28

Образование

спиро[пиррол-2,5'-тиазол]-5-онов

В литературе описаны 8 примеров образования 3-гидрокси-пиррол-2-онов, аннелированных спиро-тиазольным циклом. В большинстве случаев происходит надстройка 3-гидрокси-пиррол-2-онов спиро-тиазольным циклом за счет последовательного образования связей S-C^{spiro} и N³-C(=O)-C^{spiro} тиазольного кольца вследствие атаки соответствующего 1,3-SH, NH-

бинуклеофила гетерено[е]пиррол-2,3-дионов. При взаимодействии 3-ароил-1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиобензамидом вследствие последовательной нуклеофильной атаки меркапто- и аминогруппой тиолиמידной формы тиобензамида атомов C^{3a} и C⁴ пирролобензоксазинтриона с разрывом связи C⁴-O⁵ образуются 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-фенил-1-тиа-3,6-дiazаспиро [4.4]нон-2,8-диен-4,7-дионы [72, 73] (схема 29).

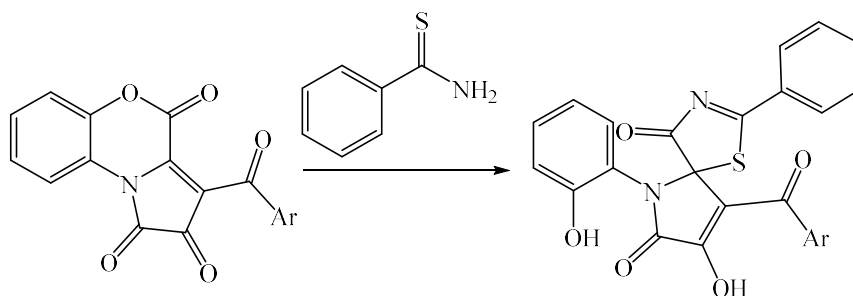


Схема 29

При взаимодействии 3-ароил-1*H*-пирроло [2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиоацетамидами вследствие последовательной нуклеофильной атаки меркапто- и аминогруппой тиолиимидной формы тиоацетамида атомов C^{3a} и C⁴ пирролобензоксазинтриона с разрывом связи C⁴-O⁵ образуются 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-метилен-1-тиа-3,6-диаза-спиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионы. Метиленовая

группа образованного соединения может взаимодействовать с еще одной молекулой пирролобензоксазинтриона вследствие нуклеофильной атаки атома C^{3a} пирролобензоксазинтриона с образованием 3-ароил-3^a-((9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-4,7-диоксо-1-тиа-3,6-диаза-спиро[4.4]нон-8-ен-2-илиден) метил)-2-гидрокси-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4] бензоксазин-1,4(3^a*H*)-дионов [74] (схема 30).

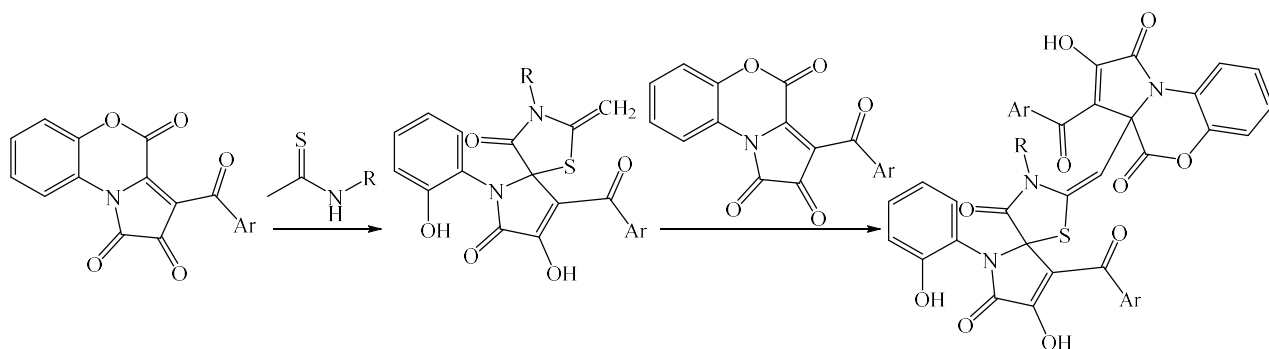


Схема 30

При взаимодействии 3-ацил-1*H*-пирроло [2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиомочевинами или с тиосемикарбазами вследствие последовательной нуклеофильной атаки меркапто- и аминогруппой тиолиимидной фор-

мы тиомочевин атомов C^{3a} и C⁴ пирролобензоксазинтриона с расщеплением связи C⁴-O⁵ образуются 9-ацил-8-гидрокси-6-(2-гидроксифенил)-2-имино-1-тиа-3,6-диаза-спиро [4.4]нон-8-ен-4,7-дионы [67, 75-77] (схема 31).

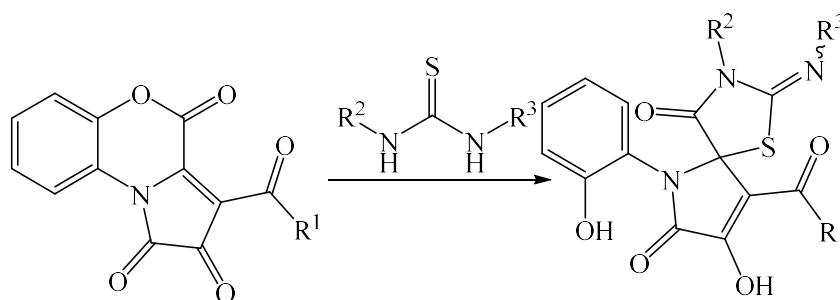


Схема 31

При взаимодействии изопропил 2-(1-арил-4,5-диоксо-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-ил)-2-оксоацетатов с тиомочевинной, с участием

анилинов образуются 2-амино-6-арил-9-((арил-амино)(фенил)метилен)-1-тиа-3,6-диаза-спиро [4.4]нон-2-ен-4,7,8-трионы [78] (схема 32).

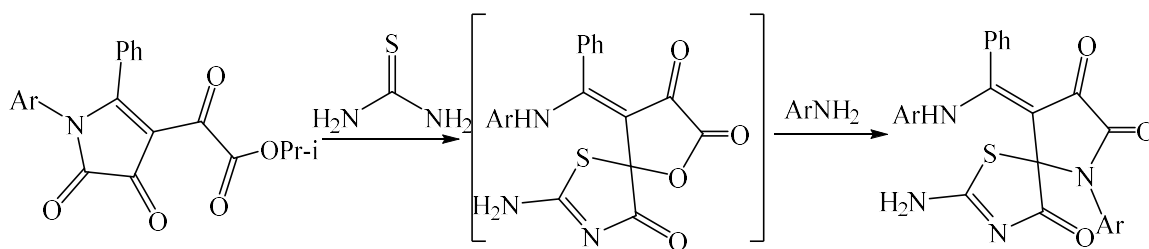


Схема 32

На последней стадии реакции происходит аминирование спирофурантиазола ариламином, образующимися в результате побочной реакции расщепления цикла исходных пирролодионов по связям N^1-C^2 и N^1-C^5 под действием тиомочевины [78].

**Образование
спиро[пиррол-2,1'-циклогексан]-5-онов,
спиро[пиррол-2,4'-пиран]-5-онов и
спиро[пиррол-2,2'(4')-пиперидин]-5-онов**

В литературе описаны единичные примеры образования 3-гидрокси-пиррол-2-онов, аннели-

рованных спиро-циклогексановым, спиро-пирановыми спиро-пиперидиновым циклами.

Восстановлением этил 7-метил-1,2,8,9,10,11-гексагидро-6*H*-бензо[*c*]изоксазоло[2,3-*b*][1,2]оксазин-2-карбоксилата молекулярным водородом образуются 2-гидрокси-6-метил-1,2,7,8,9,10-гексагидро-3*H*,5*H*-пирроло[2,1-*i*]индол-3-он и (*Z*)-3-гидрокси-6-(1-гидроксипропан-2-илиден)-1-азаспиро[4.5]декан-2-он [79] (схема 33).

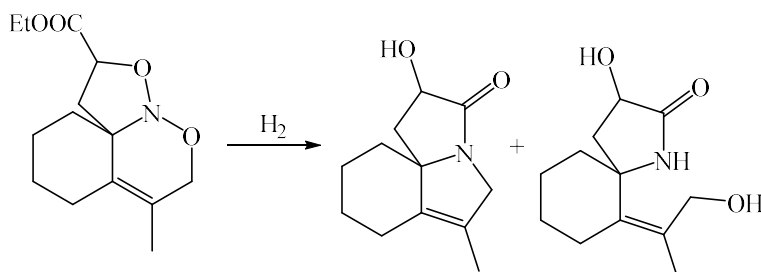


Схема 33

При взаимодействии этил 2-(4-амино-6-фторхроман-4-ил)ацетата с диэтилоксалатом в среде этилата натрия образуется этил 6-фтор-

4',5'-диоксоспиро[хроман-4,2'-пирролидин]-3'-карбоксилат [80] (схема 34).

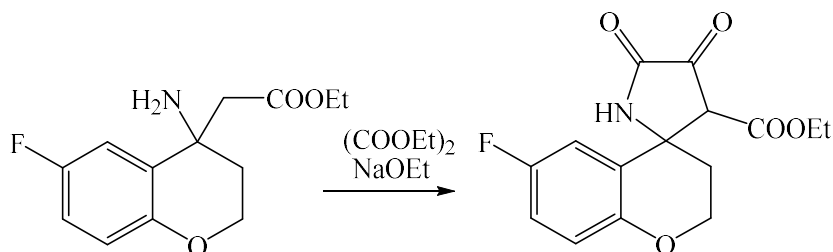


Схема 34

Гидролиз 15^a-этил-9^{bl}-гидрокси-2,3,13,14,15,15^a-гексагидро-1*H*-бензо[2,3]азецино[6,5,4-*hi*]индолизин-4,11(5*H*,9^{bl}*H*)-диона вследствие внутримолекулярной циклизации

приводит к образованию 3^a-этил-12-гидрокси-1,2,3,3^a,4,5,11^b,12-октагидро-6*H*,13*H*-бензо[*b*]индолизино[8,1-*hi*]индолизин-6,13-диона [81–84] (схема 35).

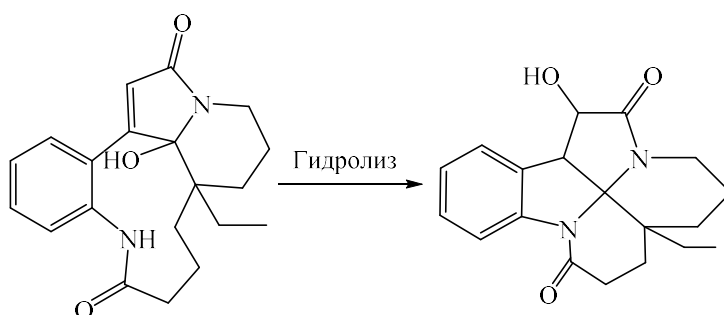


Схема 35

При взаимодействии *m*-бутил 4-амино-2-метил-4-винилпиперидин-1-карбоксилата с 2-метоксикарбиловой кислотой образуется *m*-бутил 4-(2-метоксикарамида)-2-метил-4-

винилпиперидин-1-карбоксилат, который циклизуется в *m*-бутил 3-метокси-7-метил-2-оксо-1,8-диазаспиро[4.5]дек-3-ен-8-карбоксилат [85] (схема 36).

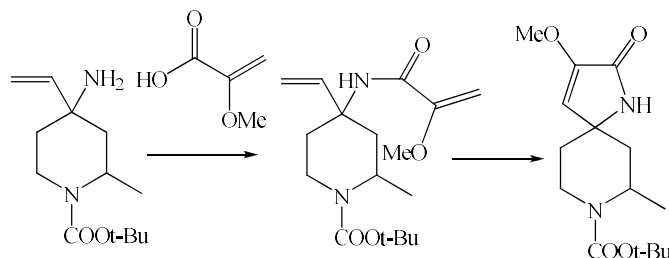


Схема 36

Образование

спиро[пиррол-2,2'-пиазин]-5-онов

В литературе описаны два примера образования 3-гидроксипиррол-2-онов, аннелированных спиро-пиазиновым циклом. Во обоих случаях происходит надстройка 3-гидроксипиррол-2-онов спиро-пиазиновым (или спирохиноксалиновым) циклом за счет последовательного образования связей N^1-C^{spiro} и $N^4-C(=O)-C^{spiro}$ пиазинового (или хиноксалинового) кольца вследствие атаки соответствующего

1,4-NH,NH-бинуклеофила гетерено[*e*]пиррол-2,3-дионов.

При взаимодействии 3-этоксикарбонил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с диаминофуразаном вследствие нуклеофильной атаки аминогруппами диаминофуразана атомов C^{3a} и C^4 пирролобензоксазинтриона с разрывом связи C^4-O^5 образуются 4-гидрокси-1-(2-гидроксиарил)-3-этоксикарбонил-4'*H*-спиро [пиррол-2,5'-[1,2,5]оксадиаоло[3,4-*b*]пиазин]-5,6'(1*H*,7'*H*)-дионы [86] (схема 37).

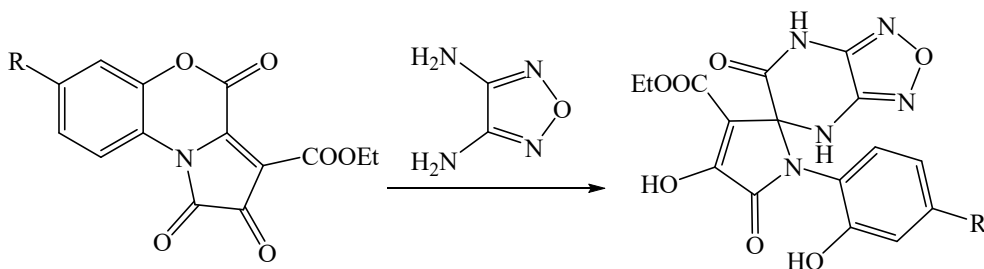


Схема 37

При взаимодействии 3-арил-1*H*-пирроло [2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с *N,N'*-дигидроксициклогексан-1,2-диамином вследствие нуклеофильной атаки аминогруппами циклогександиамина атомов C^{3a} и C^4 пирролобензоксазинтриона с разрывом связи C^4-O^5 образуются 3-арил-1',4,4'-тригидрокси-1-(2-

гидроксиарил)-1',4',4'^{*ar*},5',6',7',8',8'^{*ar*}-октагидро-3'*H*-спиро[пиррол-2,2'-хиноксалин]-3',5(1*H*)-дионы, перегруппировывающиеся в 4,4'-дигидрокси-1-(2-гидроксиарил)-3',5-диоксо-1,3',4',4'^{*ar*},5,5',6',7',8',8'^{*ar*}-декагидро-1'*H*-спиро [пиррол-2,2'-хиноксалин]-1'-ил бензоаты [87] (схема 38).

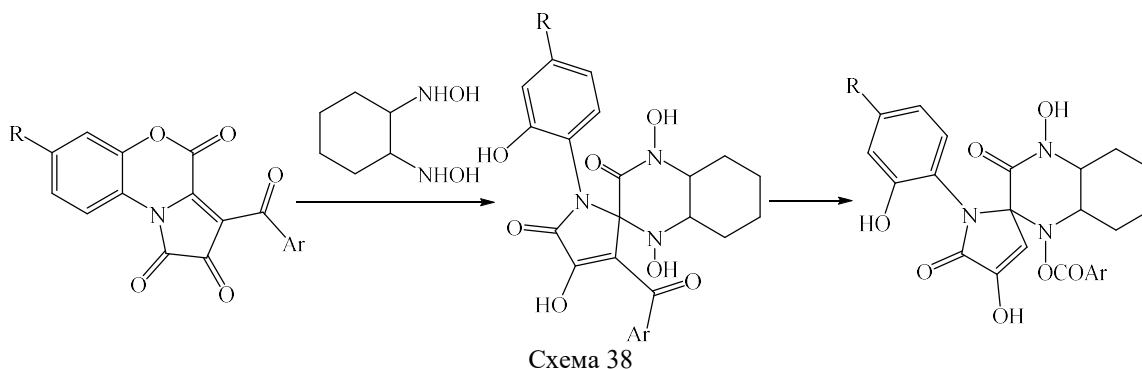


Схема 38

Образование

спиро[пиррол-2,2'-тиазин]-5-онов

При взаимодействии 3-ароил-1*H*,6*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазепин-1,2,4-трионов с *o*-аминотиофенолом вследствие последовательной нуклеофильной атаки меркапто- и

аминогруппой аминотиофенола атомов C^{3a} и C^4 пирролобензоксазепинтриона с разрывом связи C^4-O^5 образуются 3'-ароил-4'-гидрокси-1'-(2-(гидроксиметил)фенил)спиро[бензо[*b*][1,4]тиазин-2,2'-пиррол]-3,5'(1'*H*,4*H*)-дионы [88] (схема 39).

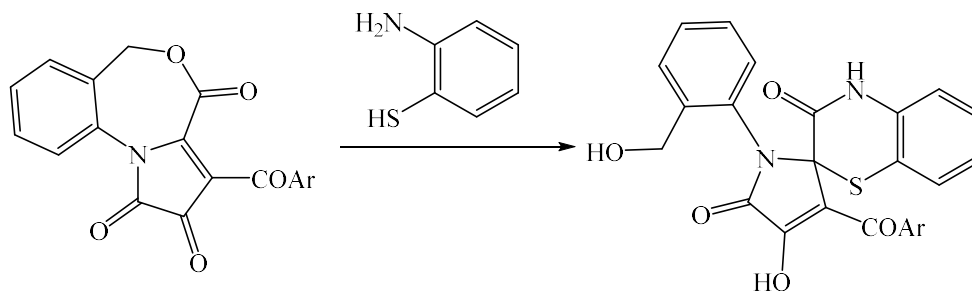


Схема 39

Заключение

Методы образования гидроксипирролонов, аннелированных спиро-циклами, различаются по значимости. Методы, основанные на модификации имеющегося пиррольного цикла или на «надстройке» этого цикла, являются труднодоступными для применения. И наоборот, методы синтеза гидроксипирролонов, аннелированных спиро-циклами, основанные на взаимо-

действию моноциклических пирролдионов или гетеренопирролдионов с 1,3- и 1,4-бинуклеофильными реагентами представляются весьма удобными, препаративными, легко масштабируемыми.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSNF-2023-0004).

Список источников

1. Irlinger B., Krämer H.-J., Mayser P., Steglich W. Pityriarubins, biologically active bis(indolyl)spirans from cultures of the lipophilic yeast *Malassezia furfur* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43, №. 9. P. 1098–1100.
2. Amrutha U., Babu B.P., Prathapan S. Metal free synthesis of 1-azaspiro[4.4]nonane-3-one system via reactions of nitrones with 1,1-disubstituted allenes // *J. Heterocyclic Chem.* 2019. Vol. 56, № 12. P. 3236–3243.
3. Рачева Н.Л., Масливец А.Н. Спиرو-гетероциклизация пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона под действием димедона // *Журнал органической химии.* 2007. Т. 43, № 1. С. 152–153.

4. Тутьнина Н.М., Рачева Н.Л., Масливец В.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы ХС1. Взаимодействие 3-ацил-1H-пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с димедоном. Кристаллическая и молекулярная структура замещенного спиро[1-бензофуран-3,2'-пиррола] // Журнал органической химии. 2013. Т. 49, № 1. С. 101–104.
5. Dubovtsev A. Y., Silaichev P. S., Nazarov M. A., Dmitriev M. V., Maslivets A. N., Rubin M. Spirocondensation of 5-methoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-diones with cyclic enoles to form spiro substituted fu-ro[3,2-с]coumarins and quinolines // RSC Adv. 2016. Vol. 6, № 88. P. 84730–84737.
6. Дубовцев А.Ю., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Две стадии спиро-гетероциклизации 1H-пиррол-2,3-диона под действием карбоциклического енола // Журнал органической химии. 2019. Т. 55, № 3. С. 474–476.
7. Stepanova E., Maslivets A., Kasatkina S., Dmitriev M. Diversity-oriented Synthesis via Catalyst-free Addition of Ketones to [e]-Fused 1H-Pyrrole-2,3-diones // Synthesis. 2018. Vol. 50, №. 24. P. 4897–4904.
8. Тутьнина Н.М., Масливец В.А., Масливец А.Н. Spiro-гетероциклизация 3-ацилпирроло[1,2-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием тетрагидрохинолина // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 3. С. 461–462.
9. Тутьнина Н.М., Масливец В.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. СII. Spiro-гетероциклизация 3-ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием тетрагидрохинолина // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 6. С. 857–859.
10. Бабеньшева А.В., Масливец А.Н. Spiro-бисгетероциклизация гетерено[а]пиррол-2,3-дионов при действии N-алкиланилинов // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 9. С. 1418–1419.
11. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н. Spiro-бис-гетероциклизация 5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов под действием ациклических енаминов // Журнал органической химии. 2005. Т. 41, № 11. С. 1748–1749.
12. Банникова Ю.Н., Халтурина В.В., Седегова Е.А., Масливец А.Н. Spiro-бисгетероциклизация 5-метоксикарбонил-1H-пиррол-2,3-дионов под действием ациклических енаминокетонов // Журнал органической химии. 2007. Т. 43. № 1. С. 148-149.
13. Банникова Ю.Н., Седегова Е.А., Халтурина В.В., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LV. Взаимодействие метил 1-арил-3-ароил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-карбоксилатов с этил 3-анилинобут-2-еноатами // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, № 9. С. 1343–1345.
14. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы ХС. Взаимодействие 4,5-бис(метоксикарбонил)-1H-пиррол-2,3-дионов с енаминоэфиром. Кристаллическая и молекулярная структура 4-метил 9-этил 7-бензил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-2,6-диоксо-1,7-диазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-4,9-дикарбоксилата // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, № 11. С. 1445–1448.
15. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Масливец А.Н. Spiro-гетероциклизация 4,5-диароил-1H-пиррол-2,3-дионов под действием ациклического енамина // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, № 10. С. 1527–1573.

16. Силайчев П.С., Филимонов В.О., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы LXXXIX. Взаимодействие 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с (*E*)-4-ариламинопент-3-ен-2-онами. Кристаллическая и молекулярная структура 9-ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-диаза Spiro[4.4]нона-3,8-диен-2,6-диона // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, № 10. С. 1334–1337.
17. Силайчев П.С., Кудреватых Н.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы XCIII. Spiro-гетероциклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием ациклического енамина. Кристаллическая и молекулярная структура замещенного 1,7-диаза Spiro[4.4]нонана // Журнал органической химии. 2013. Т. 49, № 6. С. 876–879.
18. Силайчев П.С., Филимонов В.О., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. С. (?) Взаимодействие 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с ациклическими енаминами // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 3. С. 416–420.
19. Денисламова Е.С., Дубовцев А.Ю., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. CV. Взаимодействие 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с метил 2-ариламино-4-(2-нафтил)-4-оксо-2-бутеноатами. Кристаллическая и молекулярная структура замещенного 1,7-диаза Spiro[4.4]нонана // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 7. С. 1034–1037.
20. Дубовцев А.Ю., Денисламова Е.С., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Spiroбисгетероциклизация 5-(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием енаминоэфиров. Кристаллическая и молекулярная структура 1,7-диаза Spiro[4.4]нонана // Журнал органической химии. 2016. Т. 52, № 5. С. 718–722.
21. Силайчев П.С., Степанян Ю.Г., Кудреватых Н.В., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. CIII. Spiro-бисгетероциклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием нитрила 3-аминобут-2-еновой кислоты // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 6. С. 860–862.
22. Рачева Н.Л., Масливец А.Н. Spiro-рециклизация пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием ациклических енаминов // Журнал органической химии. 2006. Т. 42, № 3. С. 463–464.
23. Рачева Н.Л., Белова М.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы LVI*. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с ациклическими енаминокетонами // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 4. С. 587–591.
24. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Белова М.А., Машевская И.В., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LIX. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с ациклическими β -енаминоэфирами. Кристаллическая и молекулярная структура этил 3-бензоил-4-гидрокси-1-*o*-гидроксифенил-5-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирроло-2-спиро-3'-(5-метил-2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-пирроло-4-карбоксилата) // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 5. С. 710–713.
25. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Необычная реакция пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона с α -енаминоэфиром // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 7. С. 1103–1104.

26. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXI. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с α -енаминоэфирами. Кристаллическая и молекулярная структура метил 11-бензоил-2-*o*-гидроксифенил-3,4,10-триоксо-6,9-дифенил-7-окса-2,9-дiazатрицикло[6.2.1.0^{1,5}]ундец-5-ен-8-карбоксилата // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 8. С. 1197–1201.
27. Коновалова В.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. Синтез бис-спиро-гетероаналогов пирролизидиновых алкалоидов // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, № 9. С. 1257–1258.
28. Коновалова В.В., Стряпунина О.Г., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. Синтез мостиковых аналогов пирролизидиновых алкалоидов // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, № 11. С. 1515–1516.
29. Коновалова В.В., Стряпунина О.Г., Шкляев Ю.В., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклыXСII. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с замещенным спиро-гетероциклическим енамином. Синтез мостиковых аналогов пирролизидиновых алкалоидов // Журнал органической химии. 2013. Т. 49, № 2. С. 276–279.
30. Konovalova V.V., Rozhkova Y.S., Shklyayev Y.V., Slepukhin P.A., Maslivets A.N. Synthesis of dispiro heteroanalogs of pyrrolizidine alkaloids: crystal and molecular structure of substituted 3',4'',5-trioxodispiro[(2'',5''-cyclohexadiene)-1''(4''*H*),7'-[7*H*]pyrrolizine-2'(3'*H*),2-[2*H*]pyrrole]-1'-carboxamide// Arkivoc. 2014. Vol. 4. P. 124–134.
31. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н. Spiро-бисгетероциклизация 5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов при обработке активированными енаминами // Химия гетероциклических соединений. 2004. Т. 40, № 1. С. 124–126.
32. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н., Алиев З.Г. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы XLIX. Взаимодействие 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-2,3-дигидро-2,3-пирролдионов с N-замещенными 3-амино-5,5-диметил-2-циклогексен-1-онами // Журнал органической химии. 2004. Т. 40, № 12. С. 1840–1845.
33. Банникова Ю.Н., Масливец А.Н., Алиев З.Г. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LIV. Двойная спиро-бис-гетероциклизация метил 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием 3-анилино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онов // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, № 9. С. 1339–1342.
34. Денисламова Е.С., Масливец А.Н., Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы: LXVIII. Три пути взаимодействия метил 3-ароил-1-арил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов с 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами // Журнал органической химии. 2010. Т. 46, № 3. С. 396–400.
35. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Масливец А.Н. Spiро-бис-гетероциклизация 4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-диона под действием карбоциклического енамина // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, № 10. С. 1570–1571.
36. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклыLXXXI.* Взаимодействие 4,5-бис(метоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов с N-замещенными 3-амино-5,5-диметил-2-циклогекс-2-ен-1-онами. Кристаллическая и молекулярная структура метил 4'-гидрокси-6,6-диметил-1,1'-бис(4-метилфенил)-2,4,5'-триоксо-1,1',2,4,5,5',6,7-

октагидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-3'-карбоксилата // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, № 11. С. 1682–1686.

37. Силайчев П.С., Филимонов В.О., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы LXXXV.* Синтез 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов и их взаимодействие с 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онами. Кристаллическая и молекулярная структура 4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H*,5*H*)-триона // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, № 4. С. 563–567.

38. Денисламова Е.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные диоксогетероциклы. CIV. Взаимодействие 5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с циклическими энгидразинами. Кристаллическая и молекулярная структура замещенного N-(спиро[индол-3,2'-пиррол]1-ил)бензамида // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 7. С. 1029–1033.

39. Dubovtsev A.Y., Dmitriev M. V., Maslivets A. N., Rubin M. Regiodivergent condensation of 5-alkoxycarbonyl-1*H*-pyrrol-2,3-diones with cyclic ketazinones en route to spirocyclic scaffolds // Beil. J. Org. Chem. 2017. Vol. 13, № 1. P. 2179–2185.

40. Машевская И.В., Толмачева И.А., Туунова О.Ю., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Рециклизация пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием активированного енамина // Химия гетероциклических соединений. 2002. Т. 38, № 4. С. 565–566.

41. Машевская И.В., Дувалов А.В., Толмачева И.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы: XLVIII. Взаимодействие 3-ароил- и 3-гетероил-2,4-дигидро-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 3-амино-5,5-диметил-2-циклогексеноном // Журнал органической химии. 2004. Т. 40, № 9. С. 1405–1409.

42. Рачева Н.Л., Шууров С.Н., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LI. Взаимодействие 3-ароил-2,4-дигидро-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 3-амино-5,5-диметил-2-циклогексен-1-онами // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, № 1. С. 103–110.

43. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Пятичленные-2,3-диоксогетероциклы. LX. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с циклическими энгидразинокетонами. Кристаллическая и молекулярная структура 1-*m*-нитробензоиламино-6,6-диметил-2,4-диоксо-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1*H*-индол-3-спиро-2'-(3'-бензоил-4'-гидрокси-1'-*o*-гидроксифенил-5'-оксо-2',5'-дигидро-1'*H*-пиррола) // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 6. С. 848–851.

44. Рачева Н.Л., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Spiro-гетероциклизация пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона под действием циклического энгидразина // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 6. С. 943–944.

45. Червяков А.В., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Синтез спиро[индол-3,2'-пирролов] из пирролопиперазинтрионов и аминокциклогексенонов // Журнал органической химии. 2018. Т. 54, № 6. С. 943–945.

46. Денисламова Е.С., Бубнов Н.В., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы LXXVI.* Взаимодействие 1-арил-4-бензоил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол- 2,3-дионон с 6-амино-1,3-диметилпиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионом // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, № 6. С. 33–34.
47. Силайчев П.С., Масливец А.Н. Spiro-гетероциклизация 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием гетероциклического енамина // Журнал органической химии. 2013. Т. 49, № 6. С. 958–959.
48. Бубнов Н.В., Денисламова Е.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н. Прямая spiro-гетероциклизация метил 2,3-диоксо-1*H*-пиррол-5-карбоксилата при действии 3-амино-1*H*-инден-1-она // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, № 3. С. 465–466.
49. Бубнов Н.В., Денисламова Е.С., Силайчев П.С., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы LXXXVI. Spiro-гетероциклизация 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием 3-ариламино-1*H*-инден-1-онон. Кристаллическая и молекулярная структура 4'-гидрокси-3'-(2,4-диметилбензоил)-1,1'-дифенил-1*H*-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*)-триона // Журнал органической химии. 2012. Т. 48, № 5. С. 697–700.
50. Silaichev P., Filimonov V., Slepukhin P., Maslivets A. Spiroheterocyclization of Methyl 1-Aryl-3-cinnamoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates by the Action of 3-(Arylamino)-1*H*-inden-1-ones // Molecules. 2012. Vol. 17, № 12. P. 13787–13794.
51. Bannikova Y.N., Maslivets A.N., Rozhkova Y.S., Shklyaev Y.V., Aliev Z.G. Spiro heterocyclization of 5-methoxycarbonyl-2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones by reaction with 1-methyl-3,4-dihydroisoquinoline // Mendeleev Commun. 2005. Vol. 4, № 15. P. 158–159.
52. Банникова Ю.Н., Рожкова Ю.С., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LVIII. Взаимодействию метил 1-арил-3-ароил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов с замещенными 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами. Новый подход к синтезу 13-азааналогов стероидов // Журнал органической химии. 2008. Т. 44, № 5. С. 706–708.
53. Денисламова Е.С., Шкляев Ю.В., Махмудов Р.Р., Масливец А.Н. Синтез анальгетическая активность 1-арил-3-ароил-4-гидрокси-5',5'-диметил-8',9'-диэтокси-5',6'-дигидро-3'*H*-спиро {пиррол-2,2'-пирроло[2,1-*a*]изохинолин}-3',5(1*H*)-дионон // Химико-фармацевтический журнал. 2012. Т. 46, № 9. С. 31–32.
54. Mashevskaya I.V., Duvalov A.V., Rozhkova Y.S., Shklyaev Y.V., Rachev N.L., Bozdyrev K.S., Maslivets, A.N. Spiro heterocyclization of pyrrolo[2,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones under the action of 1,3,3-trimethyl-3,4-dihydroisoquinoline // Mendeleev Commun. 2004. Vol. 14, № 2. P. 75–76.
55. Рачева Н.Л., Шкляев Ю.В., Рожкова Ю.С., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LIII. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионон с замещенными 1-метил-3,4-дигидроизохинолинами. Новый подход к синтезу 13-азааналогов стероидов // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, № 9. С. 1335–1338.
56. Коновалова В.В., Харитоновна А.В., Шкляев Ю.В., Масливец А.Н. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионон с замещенными ацетамидами 3,4-дигидроизохинолинон // Журнал органической химии. 2015. Т. 51, № 11. С. 1597–1602.

57. *Afsah E.M., Etman H.A., Hamata W.S., Sayed Ahmed A.F.* A study on the condensation of α,γ -diketoesters with Schiff bases // *Bollettino Chim.-Farm.* 1995. Vol. 134, № 10. P. 547–550.
58. *Han Y., Wu Q., Sun J., Yan C.-G.* Synthesis of the functionalized spiro[indoline-3,5'-pyrroline]-2,2'-diones via three-component reactions of arylamines, acetylenedicarboxylates, and isatins // *Tetrahedron.* 2012. Vol. 68, № 41. P. 8539–8544.
59. *Sarkar R., Mukhopadhyay C.* Admicellar catalysis in multicomponent synthesis of polysubstituted pyrrolidinones // *Tetrahedron Lett.* 2013. Vol. 54, № 28. P. 3706–3711.
60. *Выджак Р.Н., Панчишин С.Я.* Синтез спиропроизводных 1,2-дигидрохромено[2,3-*c*]пиррол-3,9-дионов // *Журнал общей химии.* 2011. Т. 81, № 3. С. 522–524.
61. *Wetzel S., Wilk W., Chammaa S., Sperl B., Roth A. G., Yektaoglu A., Waldmann H.A* Scaffold-Tree-Merging Strategy for Prospective Bioactivity Annotation of γ -Pyrones // *Angew. Chem.* 2010. Vol. 122, № 21. P. 3748–3752.
62. *Гейн В.Л. Гейн Л.Ф., Кузнецова Е.Д., Шентуха М.А., Цыплякова Е.П., Потемкин К.Д.* Трехкомпонентный синтез 1-замещенных 4-ацетил-3-гидроксиспиро[2,5-дигидропиррол-5,3'-индол]-2,2'-дионов // *Химия гетероциклических соединений.* 2008. № 5. С. 786–788.
63. *Compounds comprising 1,1',2,5'-tetrahydrospiro[indole-3,2'-pyrrole]-2,5'-dione system as inhibitors P53-MDM2 protein-protein interaction Patent WO2015/189799 / Feder M., Kalinowska I., Jaszczewska J.A., Burchard E., Lewandowski W., Bulkowska U., Mazur M., Wos K. Adamed SP. Z. O.O., 2015.*
64. *Дубовцев А.Ю., Денисламова Е.С., Силайчев П.С., Дмитриев М.В., Масливец А.Н.* Синтез спиросоединений имидазолаиз 5-алкоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионовифенилмочевины // *Химия гетероциклических соединений.* 2016. Т. 52, № 7. С. 467–472.
65. *Дубовцев А.Ю., Силайчев П.С., Железнова М.А., Алиев З.Г., Масливец А.Н.* Синтез спиро[имидазол-2,2'-пирролов] при взаимодействии 5-(алкоксикарбонил)-1*H*-пиррол-2,3-дионов с мочевиной // *Журнал органической химии.* 2016. Т. 52, № 12. С. 1788–1792.
66. *Бабеньшева А.В., Масливец В.А., Масливец А.Н.* Спино-гетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием тиомочевины // *Журнал органической химии.* 2007. Т. 43, № 10. С. 1579–1580.
67. *Kobelev A.I., Tretyakov N.A., Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Rubin M., Maslivets A. N.* Facile regio-divergent synthesis of spiro pyrrole-substituted pseudothiohydantoin and thiohydantoin via reaction of [e]-fused 1*H*-pyrrole-2,3-diones with thiourea // *Beil. J. Org. Chem.* 2019. Vol. 15, № 1. P. 2864–2871.
68. *Бубнов Н.В., Денисламова Е.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н.* Спиногетероциклизация метил 3-ароил-1-арил-4,5-диоксо-4,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-карбоксилатов под действием дифенилгуанидина // *Журнал органической химии.* 2010. Т. 46, № 12. С. 1876.
69. *Бубнов Н.В., Денисламова Е.С., Алиев З.Г., Масливец А.Н.* Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXV. Взаимодействие 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов и 1,3-дифенилгуанидина. Кристаллическая и молекулярная структура 9-бензоил-8-гидрокси-2-имино-1,3-дифенил-6-(4-толил)-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-диона // *Журнал органической химии.* 2011. Т. 47, № 4. С. 526–528.

70. Тутынина Н.М., Таурова Л.Ф., Масливец А.Н. Прямая спиро-гетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием дифенилгуанидина // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 8. С. 1232–1233.
71. Кобелев А.И., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Взаимодействие пирролобензоксазинтрионов с дифенилгуанидином. Синтез замещенных спиро[имидазол-2,2'-пирролов] // Журнал органической химии. 2021. Т. 57, № 1. С. 103–108.
72. Кобелев А.И., Степанова Е.Е., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] спиро-гетероциклизацией пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензамида // Журнал органической химии. 2016. Т. 52, № 9. С. 1372–1373.
73. Кобелев А.И., Степанова Е.Е., Дмитриев М.В., Денисламова Е.С., Масливец А.Н. Спиругетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензамида. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] // Журнал органической химии. 2018. Т. 54, № 5. С. 761–765.
74. Kobelev A.I., Stepanova E.E., Dmitriev M.V., Maslivets A.N. Annulation of 1*H*-pyrrole-2,3-diones by thioacetamide: an approach to 5-azaisatins // Beil. J. Org. Chem. 2019. Vol. 15, № 1. P. 364–370.
75. Лукманова Д.Н. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] путем гетероциклизации пирролобензоксазинтрионов под действием тиосемикарбазона салицилового альдегида / Д.Н. Лукманова и др. // Журнал органической химии. 2017. Т. 53, № 12. С. 1867–1868.
76. Лукманова Д.Н., Приходько Я.И., Машевская И.В., Масливец А.Н. Синтез спиро[тиазол-5,2'-пирролов] гетероциклизацией пирролобензоксазинтрионов под действием тиосемикарбазонов ароматических альдегидов // Журнал органической химии. 2019. Т. 55, № 1. С. 149–156.
77. Лукманова Д.Н., Баландина С.Ю., Махмудов Р.Р., Машевская И.В. Антиноцицептивная и противомикробная активность продуктов взаимодействия пирролобензоксазинтрионов с тиосемикарбазонами ароматических и гетероароматических альдегидов // Химико-фармацевтический журнал. 2020. Т. 54, № 3. С. 27–31.
78. Дмитриев М.В., Силайчев П.С., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Рециклизация 4-изопропоксалил-1*H*-пиррол-2,3-диона под действием тиомочевины // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, № 4. С. 620–622.
79. Creech G.S., Kwon O. Tandem 6π-electrocyclization and cycloaddition of nitrodienes to yield multi-cyclic nitroso acetals // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132, № 26. P. 8876–8877.
80. Mylari B.L., Beyer T.A., Siegel T.W. A highly specific aldose reductase inhibitor, ethyl 1-benzyl-3-hydroxy-2(5*H*)-окхорроле-4-карбоксилат и его конгенеры // J. Med. Chem. 1991. Vol. 34, № 3. P. 1011.
81. Lim S.-H., Sim K.-M., Abdullah Z., Hiraku O., Hayashi M., Komiyama K., Kam T.-S. Leuconoxine, Kopsinitarine, Kopsijasmine, and Kopsinone Derivatives from *Kopsia* // J. Nat. Prod. 2007. Vol. 70, № 8. P. 1380–1383.
82. Low Y.-Y., Hong F.-J., Lim K.-H., Thomas N.F., Kam T.-S. Transformations of the 2,7-*Secoaspidosperma* alkaloid leuconolam, structure revision of *epi*-Leuconolam, and partial syntheses of leuconoxine and leuconodines A and F // J. Nat. Prod. 2014. Vol. 77, № 2. P. 327–338.

83. Gan C.-Y., Low Y.-Y., Thomas N. F., Kam T.-S. Rhazinilam–Leuconolam–Leuconoxine Alkaloids from *Leuconotis griffithii* // *J. Nat. Prod.* 2013. Vol. 76, № 5. P. 957–964.
84. Xu Z., Wang Q., Zhu J. Total Syntheses of (–)-Mersicarpine, (–)-Scholarisine G, (+)-Melodinine E, (–)-Leuconoxine, (–)-Leuconolam, (–)-Leuconodine A, (+)-Leuconodine F, and (–)-Leuconodine C: Self-Induced Diastereomeric Anisochronism (SIDA) Phenomenon for Scholarisine G and Leuconodines A and C // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 20. P. 6712–6724.
85. Martinez-Alsina L.A., Murray J.C., Buzon L.M., Bundesmann M.W., Young J.M., O'Neill B.T. Spiropiperidine sultam and lactam templates: diastereoselective overman rearrangement and metathesis followed by NH arylation // *J. Org. Chem.* 2017. Vol. 82, № 23. P. 12246–12256.
86. Бабеньшева А.В., Лисовская Н.А., Масливец А.Н. Спиرو-бис-гетероциклизация 1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов под действием 3,4-диаминофуразана // *Журнал органической химии.* 2007. Т. 43, № 4. С. 634–635.
87. Машевская И.В., Алиев З.Г., Мажукин Д.Г., Попов С.А., Тихонов А.Я., Масливец А.Н. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXII. Взаимодействие 3-ароил-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с 1,2-бис(гидроксиамино)циклогексаном. Необычная перегруппировка в системе хиноксалино-спиро-пиррола // *Журнал органической химии.* 2008. Т. 44, № 8. С. 1202–1206.
88. Масливец А.А., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Синтез спиро[1,4-бензотиазин-2,2'-пирролов] по реакции пирроло[1,2-*c*][4,1]бензоксазепинтрионов с *o*-аминотиофенолом // *Журнал органической химии.* 2018. Т. 54, № 10. С. 1558–1560.

Информация об авторах

Никита Алексеевич Третьяков, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), nik_tretyak@psu.ru.

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 23 мая 2023 г.; принята к публикации 30 мая 2023 г.

References

- Irlinger, B., Kraemer, H.J., Mayser, P., & Steglich, W. (2004) “Pityriarubins, biologically active bis(indolyl)spirans from cultures of the lipophilic yeast *Malassezia furfur*”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, no. 9, pp. 1098–1100.
- Amrutha, U., P. Babu, B., & Prathapan, S. (2019) “Metal free synthesis of 1-azaspiro[4.4]nonane-3-one system via reactions of nitrones with 1,1-disubstituted allenes”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 56, no. 12, pp. 3236–3243.

3. Racheva, N.L., & Maslivets, A.N. (2007). "Spiro heterocyclization of pyrrolo[2,1-c][1,4]-benzoxazine-1,2,4-trione with dimedone", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 1, pp. 158–159. (in Russian).
4. Tutynina, N.M., Racheva, N.L., Maslivets, V.A., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2013). "Five-membered 2, 3-dioxo heterocycles: XCI. Reaction of 3-aryl-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with dimedone. Crystalline and molecular structure of 3'-benzoyl-4'-hydroxy-1'-(2-hydroxyphenyl)-6,6-dimethyl-6,7-dihydrospiro[1-benzofuran-3,2'-pyrrole]-2,4,5'(1'H,5H)-trione", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 49, no. 1, pp. 95–98. (in Russian).
5. Dubovtsev, A.Y., Silaichev, P.S., Nazarov, M.A., Dmitriev, M.V., Maslivets, A.N., & Rubin, M. (2016). "Spiro-condensation of 5-methoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-diones with cyclic enols to form spiro substituted furo[3,2-c]-coumarins and quinolines", *RSC advances*, vol. 6, no. 88, pp. 84730–84737.
6. Dubovtsev, A.Y., Dmitriev, M.V., & Maslivet, A.N. (2019). "Two Stages in the Spiro Heterocyclization of 1H-Pyrrole-2,3-dione with a Carbocyclic Enol", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 55, no. 3, pp. 406–408. (in Russian).
7. Stepanova, E.E., Kasatkina, S.O., Dmitriev, M.V., & Maslivets, A.N. (2018). "Diversity-oriented Synthesis via Catalyst-free Addition of Ketones to [e]-Fused 1H-Pyrrole-2,3-diones", *Synthesis*, vol. 50, no. 24, pp. 4897–4904.
8. Tutynina, N.M., Maslivets, V.A., & Maslivets, A.N. (2014). "Spiro heterocyclization of 3-acylpyrrolo[1,2-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with 1,2,3,4-tetrahydroquinoline", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 454–455. (in Russian).
9. Tutynina, N.M., Maslivets, V.A., & Maslivets, A.N. (2014). "Five-membered 2, 3-dioxo heterocycles: CII. Spiro heterocyclization of 3-arylpyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones by the action of tetrahydroquinoline", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 6, pp. 840–842. (in Russian).
10. Babenysheva, A.V., & Maslivets, A.N. (2008). "Spiro heterocyclization of hetareno[a]pyrrole-2,3-diones in reactions with N-alkylanilines", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 9, pp. 1401–1402. (in Russian).
11. Bannikova, Y.N., & Maslivets, A.N. (2005). "Spiro-bis-heterocyclization of 5-Methoxycarbonyl-2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones Effected by Acyclic Enamines", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 41, no. 11, pp. 1714–1715. (in Russian).
12. Bannikova, Y.N., Khalturina, V.V., Sedegova, E.A., & Maslivets, A.N. (2007). "Spiro heterocyclization of methyl 4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with acyclic enamino ketones", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 1, pp. 154–155. (in Russian).
13. Bannikova, Y.N., Sedegova, E.A., Khalturina, V.V., & Maslivets, A.N. (2007). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LV. Reaction of methyl 1-aryl-3-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with ethyl 3-arylamino-but-2-enoates", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 9, pp. 1338–1341. (in Russian).
14. Silaichev, P.S., Chudinova, M.A., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2012). "Five-membered 2,3-dioxoheterocycles: XC. Reaction of 4,5-bis (methoxycarbonyl)-1H-pyrrole-2,3-diones with enaminoesters.

crystal and molecular structure of 4-methyl 9-ethyl 7-benzyl-3-hydroxy-8-methyl-1-(4-methoxyphenyl)-2,6-dioxo-1,7-diazaspiro[4.4]nona-3,8-diene-4,9-dicarboxylate”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 48, no. 11, pp. 1435–1438. (in Russian).

15. Silaichev, P.S., Kudrevatykh, N.V., & Maslivets, A.N. (2011). “Spiro heterocyclization of 4,5-diaroyl-2,3-dihydro-1H-pyrrole-2,3-diones with ethyl 3-amino-3-phenylprop-2-enoate”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 47, no. 10, pp. 1602–1603. (in Russian).

16. Silaichev, P.S., Filimonov, V.O., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2012). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LXXXIX. Reaction of methyl 1-aryl-3-cinnamoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with (E)-4-arylaminopent-3-en-2-ones. Crystalline and molecular structure of 9-acetyl-4-cinnamoyl-3-hydroxy-1-(4-methoxyphenyl)-8-methyl-7-phenyl-1,7-diazaspiro[4.4]nona-3,8-diene-2,6-dione”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 48, no. 10, pp. 1329–1332. (in Russian).

17. Silaichev, P.S., Kudrevatykh, N.V., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2013). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: XCIII. Spiro heterocyclization of 4,5-diaroyl-1H-pyrrole-2,3-diones with acyclic enamine. Crystalline and molecular structure of substituted 1,7-diazaspiro[4.4]nonane”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 49, no. 6, pp. 860–863. (in Russian).

18. Silaichev, P.S., Filimonov, V.O., & Maslivets, A.N. (2014). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: C. Reaction of methyl 1-aryl-3-cinnamoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with acyclic enamines”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 3, pp. 406–411. (in Russian).

19. Denislamova, E.S., Dubovtsev, A.Y., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2014). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: CV. Reaction of methyl 1-aryl-3-aroil-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with methyl 2-aryl-amino-4-(2-naphthyl)-4-oxobut-2-enoates. Crystal and molecular structure of substituted 1,7-diazaspiro[4.4]nonane”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 7, pp. 1017–1021. (in Russian).

20. Dubovtsev, A.Y., Denislamova, E.S., Dmitriev, M.V., & Maslivets, A.N. (2016). “Spirobisheterocyclization of 5-(Methoxycarbonyl)-1H-pyrrol-2,3-diones by the action of enaminoesters. Crystal and molecular structure of 1,7-diazaspiro[4.4]nonane”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 52, no. 5, pp. 706–710. (in Russian).

21. Silaichev, P.S., Stepanyan, Y.G., Kudrevatykh, N.V., & Maslivets, A.N. (2014). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: CIII. Spiro heterocyclization of 4,5-diaroyl-1H-pyrrole-2,3-diones with 3-aminobut-2-enenitrile”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 6, pp. 843–845. (in Russian).

22. Racheva, N.L., & Maslivets, A.N. (2006). “Spiro recyclization of pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones by the action of acyclic enamines”, *Russian journal of organic chemistry*, vol. 42, no. 3, pp. 451–452. (in Russian).

23. Racheva, N.L., Belova, M.A., & Maslivets, A.N. (2008). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LVI. Reaction of 3-aroil-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with acyclic enamino ketones”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 4, pp. 582–586. (in Russian).

24. Racheva, N.L., Aliev, Z.G., Belova, M.A., Mashevskaya, I.V., & Maslivets, A.N. (2008). “Five-membered 2,3-Dioxoheterocycles: LIX. Reaction of 3-Aroil-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4] benzoxazine-1,2,4-

triones with Acyclic β -Enaminoesters. Crystal and Molecular Structure of Ethyl 3-Benzoyl-4-hydroxy-1-o-hydroxyphenyl-5-oxo-2,3-dihydro-1H-pyrrolo-2-spiro-3'-(5-methyl-2-oxo-2,3-dihydro-1H-pyrrolo-4-carboxylate)", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 5, pp. 701–705. (in Russian).

25. Racheva, N.L., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2008). "Uncommon reaction of pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-trione with α -enaminoester", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 7, pp. 1094–1095. (in Russian).

26. Racheva, N.L., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2008). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LXI. Reaction of 3-aryl-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with α -enamino esters. Crystalline and molecular structure of methyl 11-benzoyl-2-o-hydroxyphenyl-3,4,10-trioxo-6,9-diphenyl-7-oxa-2,9-diazatricyclo[6.2.1.0_{1,5}]undec-5-ene-8-carboxylate", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 8, pp. 1184–1188. (in Russian).

27. Konovalova, V.V., Shklyayev, Y.V., & Maslivets, A.N. (2012). "Synthesis of dispiro hetero analogs of pyrrolizidine alkaloids", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 9, pp. 1257–1258. (in Russian).

28. Konovalova, V.V., Stryapunina, O.G., Shklyayev, Y.V., & Maslivets, A.N. (2012). "Synthesis of bridging analogs of pyrrolizidine alkaloids", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 48, no. 11, pp. 1493–1494. (in Russian).

29. Konovalova, V.V., Stryapunina, O.G., Shklyayev, Y.V., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2013). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: XCII. Reaction of 3-aryl-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with ethyl (2Z)-(3,3-dimethyl-8-oxo-2-azaspiro[4.5]deca-6,9-dien-1-ylidene)ethanoate. Synthesis of bridged analogs of pyrrolizidine alkaloids", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 49, no. 2, pp. 268–271. (in Russian).

30. Konovalova, V.V., Rozhkova, Y.S., Shklyayev, Y.V., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2014). "Synthesis of dispiro heteroanalogues of pyrrolizidine alkaloids: crystal and molecular structure of substituted 3',4'',5-trioxodispiro[(2'',5''-cyclohexadiene)-1''(4''H),7'-[7H]pyrrolizine-2'(3'H),2-[2H]pyrrole]-1'-carboxamide", *Arkivoc*, vol. 4, pp. 124–134.

31. Bannikova, Y.N., & Maslivets, A.N. (2004). "Spiro-bisheterocyclization of 5-Methoxycarbonyl-2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones when Treated with Activated Enamines", *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 40, no. 1, pp. 118–119. (in Russian).

32. Bannikova, Y.N., Maslivets, A.N., & Aliev, Z.G. (2004). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: XLIX. Reaction of methyl 1-aryl-3-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with N-substituted 3-amino-5,5-dimethyl-2-cyclohexenones", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 40, no. 12, pp. 1791–1797. (in Russian).

33. Bannikova, Y.N., Maslivets, A.N., & Aliev, Z.G. (2007). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LIV. Double spiro heterocyclization of methyl 1-aryl-3-benzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with 3-arylamino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ones", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 9, pp. 1334–1337. (in Russian).

34. Denislamova, E.S., & Maslivets, A.N. (2010). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LXVIII. Three pathways in the reaction of methyl 3-aryl-1-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with 3-amino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 46, no. 3, pp. 389–393. (in Russian).
35. Silaichev, P.S., Chudinova, M.A., & Maslivets, A.N. (2011). "Spiro heterocyclization of dimethyl 1-(4-methylphenyl)-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2,3-dicarboxylate by the action of 3-arylamino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ones", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 47, no. 10, pp. 1600–1601. (in Russian).
36. Silaichev, P.S., Chudinova, M.A., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2011). "Five-membered 2,3-dioxoheterocycles: LXXXI. Reactions of 4,5-bis(methoxycarbonyl)-1H-pyrrole-2,3-diones with N-substituted 3-amino-5,5-dimethyl-2-cyclohex-2-en-1-ones. crystal and molecular structure of methyl 4'-hydroxy-6,6-dimethyl-1,1'-bis(4-methylphenyl)-2,4,5'-trioxo-1,1',2,4,5,5',6,7-octahydrospiro[indole-3,2'-pyrrole]-3'-carboxylate", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 47, no. 11, pp. 1718–1722. (in Russian).
37. Silaichev, P.S., Filimonov, V.O., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2012). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LXXXV. Synthesis of methyl 1-aryl-4,5-dioxo-3-(1-oxo-3-phenylprop-2-en-1-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates and their reaction with 3-amino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ones. Molecular and crystalline structure of 4'-hydroxy-1'-(4-methoxyphenyl)-6,6-dimethyl-3'-(1-oxo-3-phenylprop-2-en-1-yl)-1-phenyl-6,7-dihydrospiro[indole-3,2'-pyrrole]-2,4,5'(1H,1'H,5H)-trione", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 48, no. 4, pp. 561–565. (in Russian).
38. Denislamova, E.S., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2014). "Five-membered dioxo heterocycles: CIV. Reaction of methyl 1-aryl-3-benzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with cyclic enehydrazines. Crystal and molecular structure of N-[3'-benzoyl-1'-(4-chlorophenyl)-4'-hydroxy-6,6-dimethyl-2,4,5'-trioxo-1',4,5,5',6,7-hexahydrospiro-[indole-3,2'-pyrrol]-1(2H)-yl]benzamide", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 7, pp. 1012–1016. (in Russian).
39. Dubovtsev, A.Y., Dmitriev, M.V., Maslivets, A.N., & Rubin, M. (2017). "Regiodivergent condensation of 5-alkoxycarbonyl-1H-pyrrol-2,3-diones with cyclic ketazinones en route to spirocyclic scaffolds", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 2179–2185.
40. Mashevskaya, I.V., Tolmacheva, I.A., Tiunova, O.Y., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2002). "Recyclization of pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones by the action of an activated enamine", *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 38, no. 4, pp. 500–501. (in Russian).
41. Mashevskaya, I.V., Duvalov, A.V., Tolmacheva, I.A., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2004). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: XLVIII. Reaction of 3-aryl- and 3-heteroaryl-2,4-dihydro-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]-benzoxazine-1,2,4-triones with 3-amino-5,5-dimethyl-2-cyclohexenone", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 40, no. 9, pp. 1359–1363. (in Russian).
42. Racheva, N.L., Shurov, S.N., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2007). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LI. Reaction of 3-aryl-2,4-dihydro-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with 3-

amino-5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-ones”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 1, pp. 108–116. (in Russian).

43. Racheva, N.L., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2008). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LX. Reaction of 3-aryl-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with cyclic enehydrazino ketones. Crystalline and molecular structure of N-[3'-benzoyl-4'-hydroxy-1'-(2-hydroxyphenyl)-6,6-dimethyl-2,4,5'-trioxo-1',4,5,5',6,7-hexahydrospiro[indole-3,2'-pyrrol]-1(2H)-yl]-3-nitrobenzamide”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 836–839. (in Russian).

44. Racheva, N.L., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2008). “Spiro-heterocyclization of pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-trione by the action with cyclic enehydrazine”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 937–938. (in Russian).

45. Chervyakov, A.V., Dmitriev, M.V., & Maslivets, A.N. (2018). “Synthesis of Spiro[indole-3,2'-pyrroles] from Pyrrolopyrazinetriones and Aminocyclohexenones”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 54, no. 6, pp. 951–953. (in Russian).

46. Denislamova, E.S., Bubnov, N.V., & Maslivets, A.N. (2011). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LXXVI. Reaction of methyl 1-aryl-3-benzoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with 6-amino-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1H,3H)-dione”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 47, no. 6, pp. 933–936. (in Russian).

47. Silaichev, P.S., & Maslivets, A.N. (2013). “Spiro heterocyclization of 4,5-diaroyl-1H-pyrrole-2,3-diones with heterocyclic enamine”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 49, no. 6, pp. 945–946. (in Russian).

48. Bubnov, N.V., Denislamova, E.S., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2012). “Direct spiro heterocyclization of methyl 3-aryl-1-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-5-carboxylate by the action of 3-amino-1H-inden-1-one”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 48, no. 3, pp. 467–468. (in Russian).

49. Bubnov, N.V., Denislamova, E.S., Silaichev, P.S., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2012). “Five-membered 2,3-dioxoheterocycles: LXXXVI. Spiro-heterocyclization of 1-aryl-4-aryl-5-methoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-diones under the action of 3-arylamino-1H-inden-1-ones. Crystal and molecular structure of 4'-hydroxy-3'-(2,4-dimethylbenzoyl)-1,1'-diphenyl-1H-spiro[indeno[1,2-b]pyrrole-3,2'-pyrrole]-2,4,5'(1'H)-trione”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 48, no. 5, pp. 694–698. (in Russian).

50. Silaichev, P., Filimonov, V., Slepukhin, P., & Maslivets, A. (2012). “Spiroheterocyclization of Methyl 1-Aryl-3-cinnamoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates by the Action of 3-(Arylamino)-1H-inden-1-ones”, *Molecules*, vol. 17, no. 12, pp. 13787–13794.

51. Bannikova, Y.N., Maslivets, A.N., Rozhkova, Y.S., Shklyayev, Y.V., & Aliev, Z.G. (2005). “Spiro heterocyclization of 5-methoxycarbonyl-2,3-dihydro-2,3-pyrrolediones by reaction with 1-methyl-3,4-dihydroisoquinoline”, *Mendeleev Communications*, vol. 15, no. 4, pp. 158–159.

52. Bannikova, Y.N., Rozhkova, Y.S., Shklyayev, Y.V., & Maslivets, A.N. (2008). “Five-membered 2,3-dioxoheterocycles: LVIII. Reaction of methyl 1-Aryl-3-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-carboxylates with substituted 1-methyl-3,4-dihydroisoquinolines. New approach to the synthesis of steroid 13-azaanalogs”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 5, pp. 697–700. (in Russian).

53. Denislamova, E.S., Shklyayev, Y.V., Makhmudov, R.R., & Maslivets, A.N. (2012). "Synthesis and analgesic activity of 1-aryl-3-aryl-4-hydroxy-5',5'-dimethyl-8',9'-diethoxy-5',6'-dihydro-3'h-spiro{pyrrole-2,2'-pyrrolo[2,1-a]isoquinoline}-3',5(1H)-diones", *Pharmaceutical Chemistry Journal*, vol. 46, no. 9, pp. 551–552. (in Russian).
54. Mashevskaya, I.V., Duvalov, A.V., Rozhkova, Y.S., Shklyayev, Y.V., Rachev, N.L., Bozdyrev, K.S., & Maslivets, A.N. (2004). "Spiro heterocyclization of pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones under the action of 1,3,3-trimethyl-3,4-dihydroisoquinoline", *Mendeleev Communications*, vol. 14, no. 2, pp. 75–76.
55. Racheva, N.L., Shklyayev, Y.V., Rozhkova, Y.S., & Maslivets, A.N. (2007). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LIII. Reaction of 3-Aroyl-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with substituted 1,3,3-trimethyl-3,4-dihydroisoquinolines. A new approach to 13-aza analogs of steroids", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 9, pp. 1330–1333. (in Russian).
56. Konovalova, V.V., Kharitonova, A.V., Shklyayev, Y.V., & Maslivets, A.N. (2015). "Reaction of 3-aryl-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with substituted acetamides of 3,4-dihydroisoquinolines", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 51, no. 11, pp. 1566–1571. (in Russian).
57. Afsah, E. M., Etman, H. A., Hamama, W. S., & Sayed Ahmed, A. F. (1995). "A study on the condensation of alpha, gamma-diketoesters with schiff bases", *Bollettino chimico-farmaceutico*, vol. 134, no. 10, pp. 547–550.
58. Han, Y., Wu, Q., Sun, J., & Yan, C.-G. (2012). "Synthesis of the functionalized spiro[indoline-3,5'-pyrroline]-2,2'-diones via three-component reactions of arylamines, acetylenedicarboxylates, and isatins", *Tetrahedron*, vol. 68, no. 41, pp. 8539–8544.
59. Sarkar, R., & Mukhopadhyay, C. (2013). "Admicellar catalysis in multicomponent synthesis of poly-substituted pyrrolidinones", *Tetrahedron Letters*, vol. 54, no. 28, pp. 3706–3711.
60. Vydzhak, R.N., & Panchishin, S.Y. (2011). "Synthesis of 1,2-dihydrochromeno[2,3-c]pyrrole-3,9-diones spiro derivatives", *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 81, no. 3, pp. 617–619. (in Russian).
61. Wetzel, S., Wilk, W., Chammaa, S., Sperl, B., Roth, A.G., Yektaoglu, A., Waldmann, H. (2010). "A Scaffold-Tree-Merging Strategy for Prospective Bioactivity Annotation of γ -Pyrone", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 21, pp. 3666–3670.
62. Gein, V.L., Gein, L.F., Kuznetsova, E.D., Sheptukha, M.A., Tsypliakova, E.P., & Potiemkin, K.D. (2008). "Three-component synthesis of 1-substituted 4-acetyl-3-hydroxyspiro[2,5-dihydropyrrol-5,3'-indole]-2,2'-diones", *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 44, no. 5, pp. 626–627. (in Russian).
63. Patent: WO2015/189799; (2015). Adamed SP. Z O.O.; Feder M., Kalinowska I., Jaszczewska J.A., Burchard E., Lewandowski W., Bulkowska U., Mazur M., Wos K. Compounds comprising 1,1',2,5'-tetrahydrospiro[indole-3,2'-pyrrole]-2,5'-dione system as inhibitors P53-MDM2 protein-protein interaction Patent
64. Dubovtsev, A.Y., Denislamova, E.S., Silaichev, P.S., Dmitriev, M.V., & Maslivets, A.N. (2016). "Synthesis of Imidazole Spiro Compounds From 5-Alkoxy-carbonyl-1H-Pyrrole-2,3-Diones and Phenylurea", *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 52, no. 7, pp. 467–472. (in Russian).

65. Dubovtsev, A.Y., Silaichev, P.S., Zheleznova, M.A., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2016). "Synthesis of spiro[imidazole-2,2'-pyrroles] by reaction of 4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with urea", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 52, no. 12, pp. 1779–1783. (in Russian).
66. Babenysheva, A.V., Maslivets, V.A., & Maslivets, A.N. (2007). "Spiro-heterocyclization of pyrrolobenzoxazinetriones effected by thiourea", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 10, pp. 1577–1578. (in Russian).
67. Kobelev, A.I., Tretyakov, N.A., Stepanova, E.E., Dmitriev, M.V., Rubin, M., & Maslivets, A.N. (2019). "Facile regiodivergent synthesis of spiro pyrrole-substituted pseudothiohydantoins and thiohydantoins via reaction of [e]-fused 1H-pyrrole-2,3-diones with thiourea", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 15, pp. 2864–2871.
68. Bubnov, N.V., Denislamova, E.S., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2010). "Spiro heterocyclization of methyl 3-aryl-1-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates by the action of diphenylguanidine", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 46, no. 12, pp. 1891–1891. (in Russian).
69. Bubnov, N.V., Denislamova, E.S., Aliev, Z.G., & Maslivets, A.N. (2011). "Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LXXV. Reaction of methyl 1-aryl-3-aryl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-2-carboxylates with 1,3-diphenylguanidine. Crystalline and molecular structure of 9-Benzoyl-8-hydroxy-2-imino-6-(4-methylphenyl)-1,3-diphenyl-1,3,6-triazaspiro-[4.4]non-8-ene-4,7-dione", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 47, no. 4, pp. 523–526. (in Russian).
70. Tutynina, N.M., Tairova, L.F., & Maslivets, A.N. (2014). "Direct spiro heterocyclization of pyrrolobenzoxazinetriones under the action of diphenylguanidine", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, no. 8, pp. 1218–1219. (in Russian).
71. Kobelev, A.I., Dmitriev, M.V., & Maslivets, A.N. (2021). "Reaction of Pyrrolobenzoxazinetriones with Diphenylguanidine. Synthesis of Substituted Spiro[imidazole-2,2'-pyrroles]", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 57, no. 1, pp. 108–112. (in Russian).
72. Kobelev, A.I., Stepanova, E.E., Dmitriev, M.V., & Maslivets, A.N. (2016). "Synthesis of spiro[pyrrole-2,5'-[1,3]thiazoles] by heterocyclization of pyrrolobenzoxazinetriones with thiobenzamide", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 52, no. 9, pp. 1363–1364. (in Russian).
73. Kobelev, A.I., Stepanova, E.E., Dmitriev, M.V., Denislamova, E.S., & Maslivets, A.N. (2018). "Spiroheterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones under the Action of Thiobenzamide. Synthesis of Spiro[thiazolo-5,2'-pyrroles]", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 54, no. 5, pp. 766–770. (in Russian).
74. Kobelev, A.I., Stepanova, E.E., Dmitriev, M.V., & Maslivets, A.N. (2019). "Annulation of 1H-pyrrole-2,3-diones by thioacetamide: an approach to 5-azaisatins", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 15, pp. 364–370.
75. Lukmanova, D.N., Prikhod'ko, Y.I., Mashevskaya, I.V., & Maslivets, A.N. (2017). "Synthesis of spiro[pyrrole-2,5'-thiazoles] by heterocyclization of pyrrolobenzoxazinetriones with salicylaldehyde thiosemicarbazone", *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 53, no. 12, pp. 1903–1904. (in Russian).
76. Lukmanova, D.N., Prikhod'ko, Y.I., Dmitriev, M.V., Mashevskaya, I.V., & Maslivets, A.N. (2019). "Synthesis of Spiro[pyrrole-2,5'-thiazoles] by Heterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones with Aromatic

Aldehyde Thiosemicarbazones”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 55, no. 1, pp. 108–114. (in Russian).

77. Lukmanova, D.N., Balandina, S.Y., Makhmudov, R.R., & Mashevskaya, I.V. (2020). “Antinociceptive and Antimicrobial Activity of Products from Reactions of Pyrrolobenzoxazinetriones with Thiosemicarbazones of Aromatic and Heteroaromatic Aldehydes”, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, vol. 54, no. 3, pp. 236–240. (in Russian).

78. Dmitriev, M.V., Silaichev, P.S., Slepukhin, P.A., & Maslivets, A.N. (2011). “Recyclization of isopropyl 2-(1-aryl-4,5-dioxo-2-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrrol-3-yl)-2-oxoacetates by the action of thiourea”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 47, no. 4, pp. 627–629. (in Russian).

79. Creech, G.S., & Kwon, O. (2010). “Tandem 6π -Electrocyclization and Cycloaddition of Nitrodienes to Yield Multicyclic Nitroso Acetals”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 26, pp. 8876–8877.

80. Mylari, B.L., Beyer, T.A., & Siegel, T.W. (1991). “A highly specific aldose reductase inhibitor, ethyl 1-benzyl-3-hydroxy-2(5H)-oxopyrrole-4-carboxylate and its congeners”, *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 34, no. 3, pp. 1011–1018.

81. Lim, S.-H., Sim, K.-M., Abdullah, Z., Hiraku, O., Hayashi, M., Komiyama, K., & Kam, T.-S. (2007). “Leuconoxine, Kopsinitarine, Kopsijasmine, and Kopsinone Derivatives from Kopsia”, *Journal of Natural Products*, vol. 70, no. 8, pp. 1380–1383.

82. Low, Y.-Y., Hong, F.-J., Lim, K.-H., Thomas, N. F., & Kam, T.-S. (2014). “Transformations of the 2,7-Seco Aspidosperma Alkaloid Leuconolam, Structure Revision of epi-Leuconolam, and Partial Syntheses of Leuconoxine and Leuconodines A and F”, *Journal of Natural Products*, vol. 77, no. 2, pp. 327–338.

83. Gan, C.-Y., Low, Y.-Y., Thomas, N.F., & Kam, T.-S. (2013). “Rhazinilam–Leuconolam–Leuconoxine Alkaloids from *Leuconotis griffithii*”, *Journal of Natural Products*, vol. 76, no. 5, pp. 957–964.

84. Xu, Z., Wang, Q., & Zhu, J. (2015). “Total Syntheses of (–)-Mersicarpine, (–)-Scholarisine G, (+)-Melodinine E, (–)-Leuconoxine, (–)-Leuconolam, (–)-Leuconodine A, (+)-Leuconodine F, and (–)-Leuconodine C: Self-Induced Diastereomeric Anisochronism (SIDA) Phenomenon for Scholarisine G and Leuconodines A and C”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 20, pp. 6712–6724.

85. Martinez-Alsina, L.A., Murray, J.C., Buzon, L.M., Bundesmann, M.W., Young, J.M., & O’Neill, B.T. (2017). “Spiropiperidine Sultam and Lactam Templates: Diastereoselective Overman Rearrangement and Metathesis followed by NH Arylation”, *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 82, no. 23, pp. 12246–12256.

86. Babenysheva, A.V., Lisovskaya, N.A., & Maslivets, A.N. (2007). “Spiro heterocyclization of 1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with furazan-3,4-diamine”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 4, pp. 633–634. (in Russian).

87. Mashevskaya, I.V., Aliev, Z.G., Mazhukin, D.G., Popov, S.A., Tikhonov, A.Y., & Maslivets, A.N. (2008). “Five-membered 2,3-dioxo heterocycles: LXII. Reaction of 3-aryl-1H-pyrrolo[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with N,N'-dihydroxycyclohexane-1,2-diamine. Unusual rearrangement in

the spiro[quinoxaline-2,2'-pyrrole] system”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 44, no. 8, pp. 1189–1193. (in Russian).

88. Maslivets, A.A., Dmitriev, M.V., & Maslivets, A.N. (2018). “Synthesis of Spiro[1,4-benzothiazine-2,2'-pyrroles] by Reaction of Pyrrolo[1,2-c][4,1]benzoxazepinetriones with 2-Aminobenzenethiol”, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 54, no. 10, pp. 1573–1575. (in Russian).

Information about the authors

Nikita A. Tretyakov, Candidate of Chemistry Sciences, Senior Lecturer, Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990), nik_tretyak@psu.ru

Andrey N. Maslivets, Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990), koh2@psu.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 23 May 2023; accepted 30 May 2023

— АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

Научная статья

УДК 543.422.3+547.386

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-83-91>

Разработка спектрофотометрической методики определения ионов меди (II) с N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразином

Юлия Борисовна Ельчищева, Мария Алексеевна Ситникова, Петр Тимофеевич Павлов
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Представлены результаты исследования процессов комплексообразования N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) с ионами Cu (II) в аммиачных средах. Реакция комплексообразования изучена спектрофотометрическим методом. Определено максимальное светопоглощение исследуемого комплексного соединения. Изучены оптимальные условия комплексообразования БФСГ с ионами Cu (II) – время развития окраски комплекса; интервал pH комплексообразования, количество фотометрического реагента. Методом насыщения определены оптимальные соотношения [Cu(II)]:[БФСГ]=2:1 и 1:1. В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения ионов Cu (II) с БФСГ в аммиачной среде. Методами математической статистики определены сходимость и правильность спектрофотометрической методики определения. Аprobация методики проведена на продукте флотационного обогащения сульфидной медно-никелевой руды Мурманского месторождения.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; органические лиганды; комплексообразование; ультрафиолетовая спектрофотометрия.

Для цитирования: Ельчищева Ю.Б., Ситникова М.А., Павлов П.Т. Разработка спектрофотометрической методики определения ионов меди (II) с N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразином// Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 2. С. 83–91. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-83-91>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-83-91>

Development of spectrophotometric method of copper (II) ions determination with N-benzyloyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine

Yulia B. Elchishcheva, Maria A. Sitnikova, Petr T. Pavlov
Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The results of studying the processes of complex formation of N-benzyloyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine (BPSH) with Cu(II) ions in ammonia media are presented. The complex formation reaction was studied by spectrophotometric method. The maximum light absorption of the studied complex compound was determined. The optimal conditions for the complex formation of BFSH with Cu(II) ions were studied: the time for the development of the color of the complex; pH range of complex formation, amount of photometric reagent. The optimal ratios [Cu(II)]:[BFSH]=2:1 and 1:1 were determined by the saturation method. Under optimal conditions, a calibration curve was constructed for the determination of Cu(II) ions with BFSH in an ammonia medium. Methods of mathematical statistics determined the convergence and correctness of the spectrophotometric method of determination. Approbation of the technique was carried out on the product of flotation enrichment of sulfide copper-nickel ore of the Murmansk deposit.

Key words: acylsulfonylhydrazines; organic ligands; complexation; ultraviolet spectrophotometry.

For citation: Elchishcheva, Yu.B., Sitnikova, M.A. and Pavlov, P.T. (2023) “Development of spectrophotometric method of copper (II) ions determination with N-benzyloyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 83–91. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-83-91>.



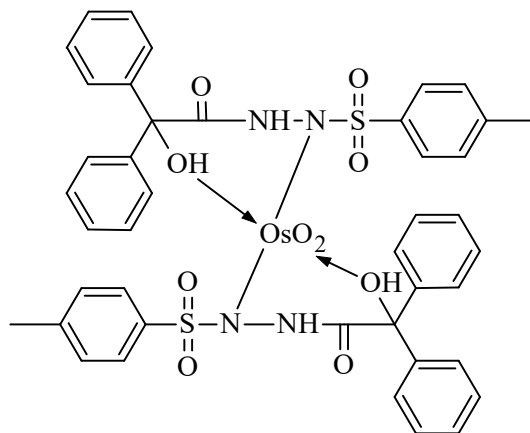
При поиске эффективных реагентов для концентрирования металлоионов большой интерес представляют хелатообразующие лиганды, способные образовывать малорастворимые комплексы [0]. С этой точки зрения заслуживают внимания ацилсульфонилгидразины – соединения, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов, и сульфонильную [2]. Сульфонильная группа обладает сильной электроноакцепторной способностью и поэтому может активировать соседнюю аминогруппу, облегчая отрыв от нее протона, т.е. способна усиливать кислотные свойства соединения. Сочетание данных групп создает перспективу в области поиска новых реагентов для концентрирования ионов металлов.

Изученные авторами ацилсульфонилгидразины – N'-сульфонилгидразиды бензиловой кислоты можно использовать в качестве реагентов для аналитического концентрирования и определения осмия (VI) [3, 4]. С указанными соединениями проводилось исследование комплексообразования Os (VI) в кислой и щелочной средах. Комплексы, образованные в щелочной среде, $[Os(VI)] : [R] = 1 : 1$, не растворяются в органических растворителях, их экстракция наблюдается только в присутствии солей NH_4^+ за счет образования смешаннолигандных комплексов, в состав которых входят молекулы аммиака. В средах, близких к нейтральным, наблюдается образование комплексов, которые легко растворяются в органических растворителях.

Для экстракционно-фотометрического определения Os (VI) авторы из всех изученных соединений с разными заместителями при суль-

фонильной группе предлагают использовать N-бензилоил-N'-(*n*-толилсульфонил)гидразин, который позволяет извлекать осмий (VI) в широком диапазоне кислотности среды [5].

Был установлен состав комплекса, образующегося при экстракции осмия (VI) с N-бензилоил-N'-(*n*-толилсульфонил)гидразином в кислых растворах и предложена его структура:



Разработанная методика определения осмия (VI) позволяет быстро и количественно (до 99 %) извлекать элемент из сложных по составу растворов. Определению Os (VI) не мешают все платиновые металлы, в том числе 100-кратные мольные избытки рутения (VI) – основного мешающего элемента при определении осмия [6].

В настоящее время ацилсульфонилгидразины относят к перспективным хелатообразующим лигандам, поэтому целесообразно исследовать физико-химические и комплексообразующие свойства представителей данного ряда для оценки возможности их последующего использования в технологических процессах разделения и концентрирования ионов.

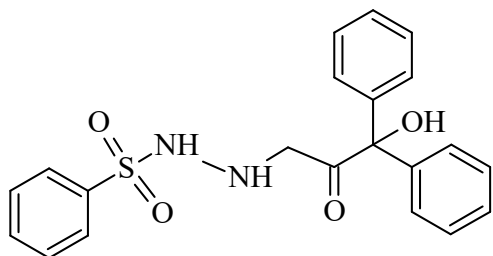
Выполнен цикл исследований физико-химических и комплексообразующих свойств N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразинов общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$, где

R = H, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₁₃, C₄H₉CH(C₂H₅), C₈H₁₅, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅ в аммиачных и щелочных средах с ионами цветных металлов [7, 8]. Ацилсульфонилгидразины способны образовывать малорастворимые комплексы за счет хелатообразующей гидразидной группы, что позволяет достичь высоких степеней осаждения (до 99,9%). Показана эффективность соединений как собирателей при очистке модельных сточных вод от цветных металлов методом ионной флотации [9, 10].

В данной работе представлены результаты разработки методики спектрофотометрического определения ионов Cu (II) с N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразином (БФСГ) с целью контроля содержания меди (II) в продуктах флотационного обогащения.

Объекты и методы исследования

N-бензилоил-N'-(фенилсульфонил)гидразин



синтезирован по методике, описанной в [11]. Строение реагента подтверждено данными ЯМР ¹H-, ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Реактивы и оборудование: стандартный 1,0·10⁻² моль/л этанольный раствор БФСГ; раствор аммиака с концентрацией 2,0 моль/л; 1,0·10⁻² моль/л водный раствор сульфата меди (II), точную концентрацию которого устанавливали комплексонометрическим титрованием [12]; 1,0 моль/л раствор серной кислоты; 0,1%-ный спиртовой раствор 1-(2-

пиридилазо)-2-нафтола (ПАН); растворители: этиловый спирт, хлороформ.

Для спектрофотометрических исследований использован спектрофотометр СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения pH растворов комплексов БФСГ с ионами Cu (II) измеряли на pH-метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7.

Для определения молярных соотношений [Cu (II)] : [БФСГ] и точной концентрации реагента выполняли кондуктометрическое титрование [13] на кондуктометре SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo, Швейцария).

Для изучения реакции комплексообразования БФСГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде использовали следующую методику: в мерную колбу на 25,0 мл помещали 2,50 мл 1,0·10⁻² моль/л раствора соли Cu (II), добавляли 9,5 мл 2,0 моль/л раствора аммиака для образования водорастворимого аммиаката и создания оптимального значения pH, вносили 5,00 мл 1,0·10⁻² моль/л БФСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали.

Природу образующегося комплексного соединения ионов Cu (II) с БФСГ доказывали в варианте «экстракция–реэкстракция» [14]. Для этого содержимое мерной колбы 25,0 мл количественно переносили в делительную воронку на 50,0 мл, добавляли 5,0 мл хлороформа. Время экстракционного равновесия составляет 5 минут. После расслаивания фаз наблюдали ярко-зеленую окраску экстракта. Затем проводили реэкстракцию 1,0 моль/л раствором H₂SO₄ в течение 5 минут. Количество ионов Cu (II) в водной фазе определяли комплексонометрическим титрованием с ПАН.

Оптимальное время комплексообразования определяли следующим образом: в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II), 9,5 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л. Вносили 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора БФСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Оптическая плотность окрашенных растворов замерялась на фоне холостого опыта при длине волны 300 нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 0,5 см.

Для определения оптимального интервала pH в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II), затем добавляли различные количества раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л для создания необходимого значения pH. Вносили 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора БФСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 300 нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 0,5 см.

Влияние избытка реагента на комплексообразование БФСГ с ионами Cu (II) оценивали по методике: в мерную колбу на 25,0 мл вводили 1,25 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu (II), добавляли 9,5 мл 2,0 моль/л раствора аммиака и переменное количество $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора БФСГ – 0,32; 0,63; 1,25; 1,88; 2,5 и 3,13 мл создавая, таким образом, соотношения [Cu (II)] : [БФСГ] равные 4:1; 2:1; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5. Полученные растворы доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали. Оптическую плотность окрашенных комплексов измеряли на фоне холостого опыта при длине волны 300 нм в кварцевой кювете с толщиной слоя 0,5 см.

Результаты и обсуждение

Раствор комплекса БФСГ с ионами Cu (II) в аммиачной среде имеет изумрудно-зеленую окраску, что свидетельствует об образовании комплексного соединения. Зарегистрированы спектры поглощения БФСГ и его комплексного соединения с ионами Cu (II) (рис.1). Максимум поглощения реагента наблюдается при длине волны 218 нм, а комплекса – 300 нм.

Органическая природа образующегося комплексного соединения доказана в варианте «экстракция–реэкстракция». Степень извлечения составляет около 100%, что подтверждает образование комплекса ионов Cu (II) с БФСГ.

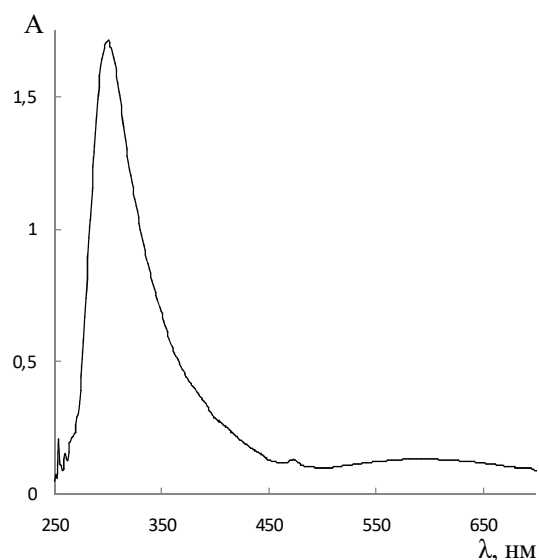


Рис. 1. Спектр комплексного соединения БФСГ с Cu (II) в аммиачной среде (pH = 11,50; $C_{\text{БФСГ}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Cu(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Изучено время развития окраски комплексного соединения в течение 80 мин. Комплексное соединение БФСГ с ионами Cu (II) образуется в течение 30 мин, при этом оптическая плотность раствора увеличивается с 0,795 до 0,860, а далее изменяется не значительно.

Для определения оптимальной величины pH комплексообразования зарегистрированы спек-

тры поглощения БФСГ с ионами Cu (II) в интервале pH 11,2–11,9 и определена оптическая плотность в максимуме светопоглощения при 300 нм (рис. 2). Оптимальный интервал pH комплексообразования составляет от 11,4 до 11,8. При pH более 11,8 оптическая плотность уменьшается в результате протекания конкурирующей реакции образования аммиакатов Cu (II). Для дальнейших исследований было выбрано значение pH 11,5, что соответствует 9,5 мл 2,0 моль/л раствора аммиака.

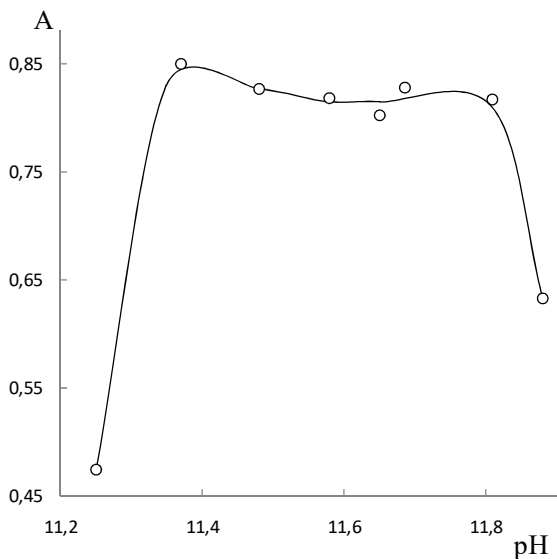


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора комплексного соединения БФСГ с ионами Cu (II) от pH ($\lambda=300$ нм; $l = 1,0$ см)

Изучение молярных соотношений [Cu (II)] : [БФСГ] в растворе проводили методом насыщения [15, 16], поддерживая постоянный объем раствора соли Cu (II) (рис. 4). Согласно полученным результатам, можно сделать вывод, что молярные соотношения [Cu (II)] : [БФСГ] = 2 : 1 и 1 : 1.

В оптимальных условиях комплексообразования БФСГ с ионами Cu (II) ($\lambda = 300$ нм, $\tau = 30$ минут, pH = 11,5, $V_{\text{БФСГ}} = 9,5$ мл) построен градуировочный график (рис. 5). Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется во всем интервале

от 0,32 мг до 1,90 мг в 25,0 мл раствора. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения составляет $2759 \text{ см}^2/\text{моль}$ [17].

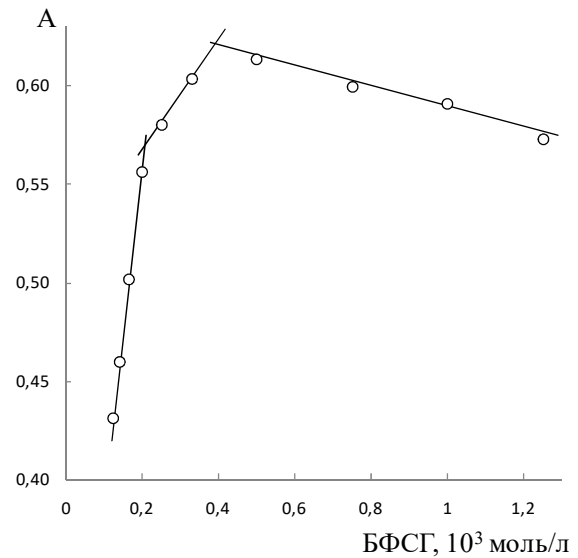


Рис. 4. Влияние избытка БФСГ на его комплексообразование Cu (II):
 $C_{\text{Cu(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda=300$ нм; $l = 1,0$ см

Сходимость и правильность спектрофотометрического определения ионов Cu (II) с БФСГ в аммиачной среде определена методом «введено-найдено» (табл. 1).

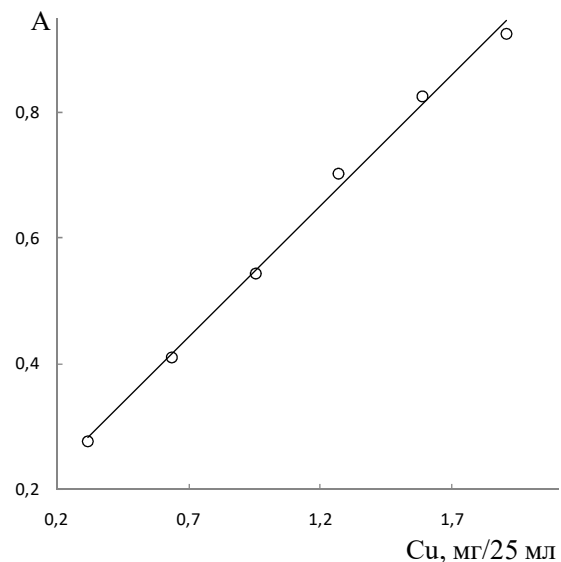


Рис. 5. Градуировочный график для определения Cu (II) с БФСГ: $C_{\text{БФСГ}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda=300$ нм; $l = 1,0$ см

Спектрофотометрическая методика апробирована на продукте флотационного обогащения (концентрат основной флотации, содержащий Cu – 0,197% г; Ni – 0,535% г; Co – 0,022%) сульфидной медно-никелевой руды (месторождение Мурманской области). Концентрацию ионов Cu (II) во флотоэкстракте определяли атомно-абсорбционным методом после микроволнового разложения (табл. 2).

Таблица 1

Сходимость и правильность определения ионов Cu (II) с БФСГ

Введено, мг/25 мл	Найдено, мг/25 мл	S	Относительная ошибка, %
1,016	1,084±0,015	0,013	1,41

Гидразидная группа ацилсульфонилгидразинов специфична по отношению к ионам цветных металлов, поэтому было целесообразно оценить влияние ионов Co (II) и Ni (II) на процесс комплексообразования ионов Cu (II) с БФСГ методом добавок (табл. 3). Согласно полученным результатам, можно сделать вывод, что в наибольшей степени мешающее влияние

на извлечение Cu (II) БФСГ оказывают ионы Co (II).

Таблица 2

Апробация методики определения ионов Cu (II) с БФСГ

C _{теор.} , мкг/мл	C _{практ.} , мкг/мл	Относительная ошибка, %
5,50	5,01	8,90

Заключение

1. Проведена спектрофотометрическая реакция ионов Cu (II) с БФСГ в аммиачной среде. Зарегистрированы и проанализированы спектры поглощения реагента и его комплекса с ионами Cu (II). Методом «экстракция–реэкстракция» доказана органическая природа комплекса.

2. Определены оптимальные условия комплексообразования ионов Cu (II) с БФСГ в аммиачной среде – время развития окраски, интервал pH для образования комплексного соединения; количество фотометрического реагента.

Таблица 3

Влияние ионов Co (II) и Ni (II) на определение Cu (II) с БФСГ

$$(C_{исх, Cu(II)} = C_{исх, Ni(II)} = C_{исх, Co(II)} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } V_{Cu(II)} = 1,5 \text{ мл})$$

V _{Me} , мл	A _{Cu+Me}	C _{Cu+Me} , моль/л	E _{отн.} , %	[Cu(II)] : [Co(II)]
Влияние ионов Co (II)				
1,5	1,3513	1,17·10 ⁻⁴	95,6	1:1
0,15	0,7857	16,82·10 ⁻⁵	13,7	10:1
0,075	0,7100	6,17·10 ⁻⁵	2,8	20:1
Влияние ионов Ni (II)				
1,5	0,6514	5,66·10 ⁻⁵	5,7	1:1

3. В оптимальных условиях комплексообразования БФСГ с ионами Cu (II) (λ = 300 нм, τ = 30 минут, pH = 11,5, V_{БФСГ} = 9,5 мл) построен градуировочный график. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 0,32 мг до 1,90 мг в 25,0 мл раствора. Кажу-

щийся молярный коэффициент светопоглощения составляет 2759 см²/моль.

4. Методом «введено-найдено» определены сходимость и правильность методики спектрофотометрического определения ионов меди (II) с БФСГ. Относительная ошибка определения составляет 1,41%.

5. Методом добавок изучено мешающее влияние сопутствующих меди (II) ионов Со (II) и Ni (II).

6. Спектрофотометрическая методика апробирована на продукте флотационного обогащения сульфидной медно-никелевой руды.

Список источников

1. Радущев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 34–41.

2. Мачхошвили Р.И. Координационные соединения металлов с гидразинами: дис. ... д-ра хим. н. М.: ИОНХ, 1983. 457 с.

3. Воробьева Н.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. N'-бензилоил-N-(сульфонил)гидразины – эффективные реагенты на осмий // Журнал аналитической химии. 1991 Т. 46, № 6. С. 1088–1092.

4. Воробьева Н.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. Исследование комплексообразования осмия (VI) с N'-бензилоил-N- фенилсульфонилгидразином // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1991. Т. 34, № 3. С. 17–20.

5. Воробьева Н.Е., Павлов П.Т., Живописцев В.П. Экстракционно-фотометрическое определение осмия (VI) N'-(*n*-толуолсульфонил)гидразидом бензиловой кислоты // Журнал аналитической химии. 1989. Т. 64, № 3. С. 467–471.

6. Воробьева Н.Е., Живописцев В.П., Павлов П.Т. Метод определения осмия в продуктах окислительно-щелочного плавления // Заводская лаборатория. 1989. Т. 55, № 10. С. 15–16.

7. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радущев 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.

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

9. Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г. и др. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(*n*-толуолсульфонил)-гидразинами // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 2005–2010.

10. Чеканова Л.Г., Радущев 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. № 12. С. 754–759.

11. Веретенникова О.В. Арилсульфогидразиды дизамещенных гликолевых кислот и их производные: дис. ... канд. хим. н. Пермь, 1984. 138 с.

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

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

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

15. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.:Химия, 1968. 432 с.

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

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

Информация об авторах

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

Ситникова Мария Алексеевна, студент, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), sitma26@yandex.ru

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 10 мая 2023 г.; принята к публикации 30 мая 2023 г.

References

1. Radushev, A.V., Chekanova, L.G. and Chernova, G.V. (2005), "Reagents for ion flotation of non-ferrous metals", *Non-ferrous metals*, no. 7, pp. 34–41 (in Russ.).

2. Machkhoshvili R.I. (1983) Coordination compounds of metals with hydrazines. Dis. Doctor of Chemistry Sciences. Moscow (in Russ.).

3. Vorobieva, N.E., Pavlov, P.T. and Zhivopistsev, V.P. (1991), "N'-benzoyl-N-(sulfonyl)hydrazines are effective reagents for osmium", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 6, pp. 1088–1092 (in Russ.).

4. Vorobieva, N.E., Zhivopistsev, V.P. and Pavlov, P.T. (1991), "Study of the complex formation of osmium (VI) with N'-benzoyl-N-phenylsulfonylhydrazine", *Izvestiya vuzov. Khimya I khimicheskaya tekhnologiya*, vol. 34, no. 3, pp. 17–20 (in Russ.).

5. Vorobieva, N.E., Zhivopistsev, V.P. and Pavlov, P.T. (1989), "Extraction-photometric determination of osmium (VI) by N'-(p-toluenesulfonyl)benzoic acid hydrazide", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 64, no. 3, pp. 467–471 (in Russ.).

6. Vorobieva, N.E., Zhivopistsev, V.P. and Pavlov, P.T. (1989), "Method for determination of osmium in products of oxidizing-alkaline melting", *Zavodskaya Laboratoriya*. vol. 55, no. 10, pp. 15–16 (in Russ.).

7. Chekanova, L.G., Voronkova, O.A., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and Baigacheva, E.V. (2013), "Complexation of N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl) hydrazines with non-ferrous metal ions in ammonia media", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 112–116 (in Russ.).
8. Yelchischeva, Yu.B., Kirievskaya, V.O., Pavlov, P.T. and Chalova, Yu.I. (2016), "Physicochemical and complexing properties of acylsulfonylhydrazines", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 92–101 (in Russ.).
9. Voronkova, O.A., Chekanova, L.G., Scherban, M.G., Radushev, A.V., Pavlov, P.T. and Chernova, G.V. (2012), "Complexation and flotation of non-ferrous metal ions from alkaline solutions with N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)-hydrazines", *Journal of Applied Chemistry*, vol. 85, no. 12, pp. 2005–2010 (in Russ.).
10. Chekanova, L.G., Radushev, A.V., Voronkova, O.A., Baigacheva, E.V. and Alekhina, Yu.V. (2011), "Extraction of non-ferrous metal ions from ammonia solutions with N-acyl-N'-(p-toluene-sulfonyl) hydrazines", *Chemical technology*, vol. 12, no. 12, pp. 754–759 (in Russ.).
11. Veretennikova, O.V. (1984) Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their derivatives. Ph. D. dissertation, Perm, Russia.
12. Schwarzenbach, T. and Flash, G. (1970) *Complexometric titration*, Chemistry, Moscow (in Russian).
13. Radushev, A.V., Chekanova, L.G., Gusev, V.Yu. and Sazonova, E.A. (2000), "Determination of hydrazides and 1,2-diacylhydrazines of aliphatic carboxylic acids by conductometric titration", *Journal of Analytical Chemistry*, vol 55, no. 5, pp. 496-499. (in Russ.).
14. Treibal, R. (1966) *Liquid extraction*, Chemistry, Moscow (in Russ.).
15. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), *Practical guidance on photometric methods of analysis*, Chemistry, Moscow. (in Russ.).
16. Peshkova, V.M. and Gromova, M.I. (1976) *Absorption spectroscopy in analytical chemistry*, Higher School, Moscow (in Russ.).
17. Babko, A.K. (1955) *Physicochemical analysis of complex compounds in solutions*, Naukova Dumka, Kiev (in Russ.).

Information about the authors

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

Maria A. Sitnikova, student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukirevast., Perm, Russia, 614990), sitma26@yandex.ru.

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

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 10 May 2023; accepted 30 May 2023

Научная статья

УДК 541.138.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-92-100>

Кинетика реакции выделения водорода на LnNi_2Ge_2 -электродах (Ln = лантанид) в щелочном растворе

Владимир Иванович Кичигин, Анатолий Борисович Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Методами поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса изучена кинетика реакции выделения водорода (РВВ) на интерметаллических соединениях LnNi_2Ge_2 (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в растворе 1 моль/л КОН. Постоянные уравнения Тафеля изменяются в интервалах: $a = 0,475\text{--}0,52\text{В}$; $b = 0,070\text{--}0,078\text{В}$. Показано, что катодный процесс представляет собой сочетание реакций выделения и абсорбции водорода; выделение водорода протекает по механизму Фольмера–Гейровского при скорости-определяющей реакции Гейровского. Оценены значения констант скорости элементарных стадий РВВ. Зависимости констант скорости от атомного номера лантанида в составе LnNi_2Ge_2 проходят через экстремум, который, как предполагается, соответствует максимальной прочности связи водорода с поверхностью электрода.

Ключевые слова: интерметаллические соединения РЗМ; выделение водорода; абсорбция водорода; щелочной раствор.

Для цитирования: Кичигин В.И., Шеин А.Б. Кинетика реакции выделения водорода на LnNi_2Ge_2 -электродах (Ln = лантанид) в щелочном растворе // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 2. С. 92–100. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-92-100>.

OriginalArticle

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-92-100>

The kinetics of the hydrogen evolution reaction on LnNi_2Ge_2 (Ln = lanthanide) electrodes in alkaline solution

Vladimir I. Kichigin, Anatoliy B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The kinetics of hydrogen evolution reaction on the intermetallic compounds LnNi_2Ge_2 (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) in 1 mol/l KOH solution were studied using polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. The Tafel constants vary in the intervals: $a = 0,475\text{--}0,52\text{ V}$; $b = 0,070\text{--}0,078\text{ V}$. The cathodic process was shown to be the combination of the hydrogen evolution reaction and hydrogen absorption reaction; the reaction of hydrogen evolution proceeds through the Volmer–Heyrovsky mechanism with the rate-determining Heyrovsky reaction. The values of the rate constants of the elementary steps were estimated. The dependences of the rate constants on the atomic number of Ln pass through extremums, these are assumed to correspond to a maximal metal-hydrogen bond strength.

Key words: rare-earth intermetallic compound, hydrogen evolution, hydrogen absorption, alkaline solution

For citation: Kichigin V.I. and Shein, A.B. (2023) “The kinetics of the hydrogen evolution reaction on LnNi_2Ge_2 (Ln = lanthanide) electrodes in alkaline solution”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 92–100. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-92-100>

В настоящее время довольно активно изучается кинетика реакции выделения водорода (РВВ) на сплавах и интерметаллических соединениях редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными металлами [1–3]. В основном изучены электрокаталитические свойства бинарных соединений Ni-Ce при содержании церия от 5 до 25 ат.% [4–8]. На этих соединениях РВВ является значительно более быстрой, чем на никеле. Например, плотность тока обмена (на истинную поверхность электрода) на $CeNi_3$ в 1 моль/л КОН примерно в 60 раз больше плотности тока обмена на Ni-электроде [8].

В ряде работ [9–12] нами были представлены результаты исследования кинетики и механизма РВВ на германидах Rm_2Ge_2 (R – РЗМ, M – переходный металл) в растворах КОН. В ряду соединений RNi_2Ge_2 выделение водорода изучено только для R = Y, La, Ce. В то же время важным является вопрос о влиянии природы лантанида в составе интерметаллического соединения на кинетику РВВ. Цель работы – исследовать кинетику и механизм РВВ на интерметаллических соединениях $LnNi_2Ge_2$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в растворе КОН с использованием методов поляризационных измерений и спектроскопии электрохимического импеданса.

Экспериментальная часть

Перед измерениями поверхность электрода механически полировали на абразивной бумаге марки 2000, очищали этиловым спиртом, промывали рабочим раствором. Геометрическая площадь поверхности электродов составляла 0,1–0,15 см². Поляризационные и импедансные измерения проведены в деаэрированном растворе 1 моль/л КОН в ячейке ЯСЭ-2 при комнатной температуре (20–22°C). Для деаэриро-

вания использовали водород чистотой 99,999% (в расчете на сухой газ), полученный в генераторе водорода «Кулон-16»; продолжительность деаэрирования – не менее 1 ч. Для приготовления растворов использовали КОН марки «ос.ч. 18-3» и деионизованную воду (Millipore). После внесения электрода в электрохимическую ячейку проводилась катодная активация при плотности тока $i = 10$ мА/см² в течение 10 мин. Измерения проводили от более высоких потенциалов электрода к более низким потенциалам. Поляризационные кривые получены до $i \approx 10$ мА/см². При каждом потенциале после достижения стационарного тока измеряли спектр импеданса в диапазоне частот от 10 кГц до 0,01 Гц. Значения потенциала E приводятся относительно стандартного водородного электрода. Измерения выполнены с помощью потенциостата Solartron 1287 и частотного анализатора Solartron 1255 (Solartron Analytical). При измерениях и обработке импедансных данных использовались программы CorrWare2, ZPlot2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

Результаты и их обсуждение

Катодные поляризационные кривые, исправленные на омическое падение потенциала, имеют один тафельский участок, как и для других германидов состава RNi_2Ge_2 в щелочных растворах [10]. Постоянные уравнения Тафеля $\eta = a + b \lg i$ (η – перенапряжение, i – плотность тока) приведены в табл. 1. Как видно, интерметаллические соединения $LnNi_2Ge_2$ характеризуются невысокими перенапряжениями выделения водорода в щелочной среде. Постоянная a уравнения Тафеля в исследованном ряду соединений изменяется от 0,475 В до 0,52 В, а значения b находятся в интервале 0,07–0,08 В.

Таблица 1

Значения констант в уравнении Тафеля

Материал электрода	a , В	b , В
PrNi ₂ Ge ₂	0,490	0,075
NdNi ₂ Ge ₂	0,508	0,072
SmNi ₂ Ge ₂	0,500	0,073
GdNi ₂ Ge ₂	0,505	0,078
TbNi ₂ Ge ₂	0,516	0,074
DyNi ₂ Ge ₂	0,506	0,076
HoNi ₂ Ge ₂	0,510	0,072
ErNi ₂ Ge ₂	0,475	0,067
TmNi ₂ Ge ₂	0,520	0,073
LuNi ₂ Ge ₂	0,480	0,070

Графики импеданса на комплексной плоскости для изученных LnNi₂Ge₂-электродов, как и в случае YNi₂Ge₂ и LaNi₂Ge₂ [10], имеют вид несколько деформированных полуокружностей с центром ниже вещественной оси. Как и в [10], рассматривали эквивалентные электрические схемы, представленные на рис. 1. Эквивалентная схема А отвечает либо РВВ, либо процессу РВВ + реакция абсорбции водорода (РАВ) с кинетическим контролем абсорбции водорода. Эквивалентная схема Б отвечает процессу РВВ + РАВ (диффузионный контроль абсорбции водорода).

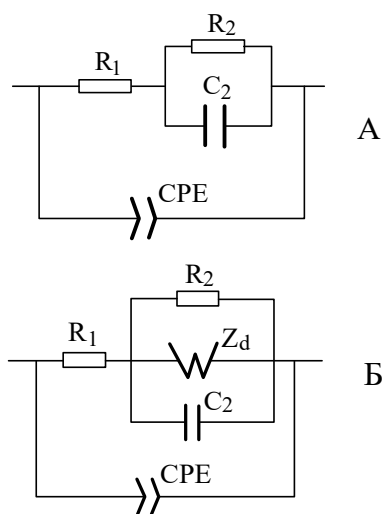


Рис. 1. Эквивалентные электрические схемы

Физический смысл элементов фарадеевского импеданса R_1 , R_2 и C_2 описан в [13]. Импеданс диффузии Z_d абсорбированного водорода имеет вид:

$$Z_d = R_d \frac{\text{th}(j\omega\tau_d)^{p_d}}{(j\omega\tau_d)^{p_d}},$$

где R_d – диффузионное сопротивление, τ_d – характеристическое время диффузии. Величине p_d придавалось фиксированное значение 0,5.

В эквивалентных схемах вместо емкости двойного слоя использовался элемент постоянной фазы CPE, что связано с неоднородностью границы раздела электрод/раствор; неоднородность обусловлена шероховатостью, сложным химическим составом поверхности и др. Адмиттанс CPE равен $1/Z_{CPE} = Q(j\omega)^p$, где Q и p – параметры CPE, ω – круговая частота переменного тока.

Анализ импедансных данных с помощью комплексного нелинейного метода наименьших квадратов показал, что минимизируемая функция (сумма S квадратичных отклонений расчетных значений составляющих импеданса от экспериментальных значений) не является унимодальной. В зависимости от начальных приближений для параметров эквивалентной схемы А, минимизация S сходилась к двум решениям:

1) один набор параметров содержал сравнительно малые значения сопротивления R_1 (<50 Ом·см²);

2) другой набор параметров содержал высокие R_1 (до ~1 кОм·см² при малых катодных поляризациях).

Величина χ^2 для оптимума с малыми R_1 в среднем в 1,6 раза меньше, чем в случае больших R_1 . Ошибки в значениях параметров

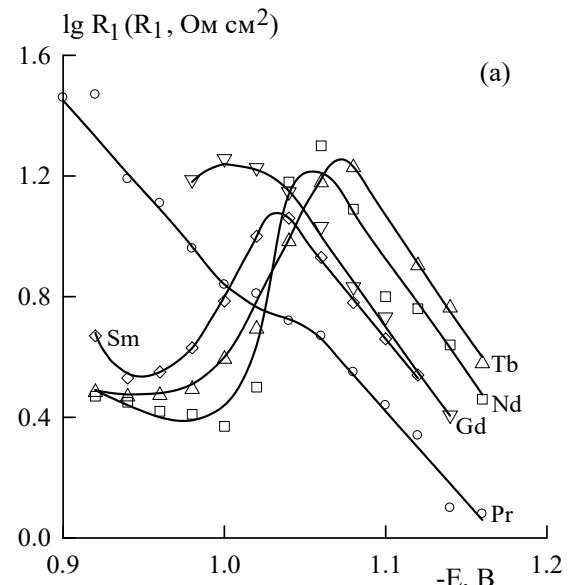
схемы А также были меньше для решения с меньшими R_1 ; так, ошибка в величине C_2 составляла 5–6%, тогда как в случае решения с большими R_1 ошибка в C_2 достигала 80%. Для эквивалентной схемы Б минимизация S с различных начальных приближений давала два минимума только при невысоких катодных поляризациях, а при более высоких поляризациях получали решения с относительно малыми R_1 при всех задаваемых начальных приближениях. Величина χ^2 для эквивалентной схемы Б была значительно меньше, чем для эквивалентной схемы А. По совокупности результатов в качестве рабочей модели была выбрана эквивалентная схема Б (с набором параметров, содержащим меньшие R_1).

В большинстве случаев зависимости $\lg R_1$ от E имеют максимум и минимум (рис. 2). При потенциалах более низких, чем потенциал максимума, наклоны $d\lg R_1/dE$ равны 6–9 V^{-1} . Наиболее высокие наклоны получены для Ln, находящихся в середине ряда – Tb и Dy (8,3 и 9,0 V^{-1} , соответственно). В случае Ln = Pr, Tm минимум и максимум настолько сближены, что между двумя линейными участками наблюдается только область перегиба. Для Ln = Sm, Lu ширина областей максимума и минимума примерно одинакова. Для Ln = Nd, Tb, Ho область минимума заметно расширена по сравнению с максимумом. В случае Ln = Gd, Dy на зависимости $\lg R_1$ от E при изученных потенциалах электрода минимум не был получен. Графики сопротивления переноса заряда с максимумом и минимумом были объяснены в работе [11].

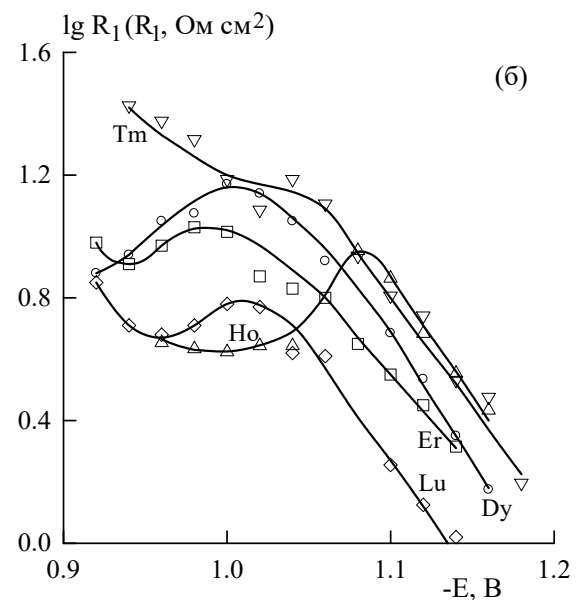
Зависимости $\lg R_2$ от E являются прямолинейными, наклоны $d\lg R_2/dE$ равны 14–16 V^{-1} . Зависимости $\lg C_2$ от E линейны при достаточно

отрицательных потенциалах, $-d\lg C_2/dE = 4-8 V^{-1}$.

Наличие максимума на $\lg R_1, E$ -кривых, как и для $LaNi_2Ge_2$ [10, 11], согласуется с механизмом Фольмера–Гейровского при замедленной стадии удаления адсорбированных атомов водорода с поверхности электрода.



а



б

Рис. 2. Зависимости $\lg R_1$ от потенциала электрода (около кривых поставлены химические символы лантанидов в $LnNi_2Ge_2$)

Для большинства изученных соединений были оценены константы скорости стадий РВВ путем анализа $\lg R_1, E$ -кривых. Сначала экстраполяцией прямолинейного участка, имеющегося при более высоких перенапряжениях, до $\eta = 0$ находили значение константы скорости лимитирующей стадии k_2^0 . Затем по соотношению

$$\eta_{\min} - \eta_{\max} = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1^0}{k_2^0}, \quad (1)$$

которое вытекает из [11] и справедливо при $\alpha_1 = \alpha_2$, определяли константу скорости k_1^0 . В уравнении (1): η_{\min} и η_{\max} – перенапряжения, при которых на $\lg R_1, E$ -кривой наблюдаются минимум и максимум, соответственно. Далее из соотношения [11]

$$\eta_{\min} = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_1^0}{k_{-1}^0}, \quad (2)$$

которое выполняется при любых значениях коэффициентов переноса, определяли константу скорости k_{-1}^0 . Следует подчеркнуть, что уравнения (1), (2) получены [11] при выполнении изотермы Ленгмюра для адсорбированного атомарного водорода.

Рассчитанные константы скорости стадий РВВ представлены на рис. 3 в зависимости от атомного номера N лантанида Ln, входящего в состав LnNi_2Ge_2 . На графиках имеется разброс точек, но тенденции изменения k_i^0 вполне можно проследить. Разброс точек может быть связан с ошибками при экстраполяции $\lg R_1, E$ -зависимостей до $\eta = 0$ и с тем, что расчет констант скорости был основан на уравнениях (1) и (2), справедливых при изотерме Ленгмюра, тогда как широкие области минимума R_1 , наблюдаемые в ряде случаев (рис. 2), являются признаком выполнения изотермы Темкина [12].

Если адсорбция водорода описывается уравнением изотермы Темкина, то минимум на $\lg R_1, E$ -кривой смещается к более низким потенциалам электрода по сравнению с ленгмюровской адсорбцией, а η_{\max} практически не изменяется [12]. В соответствии с (1) и (2) это приведет к заниженным значениям k_1^0 и завышенным k_{-1}^0 . Этим можно объяснить, например, отклонения точек от прямых линий для элементов с атомными номерами 65–67, то есть для Ln = Tb, Dy, Ho (рис. 3).

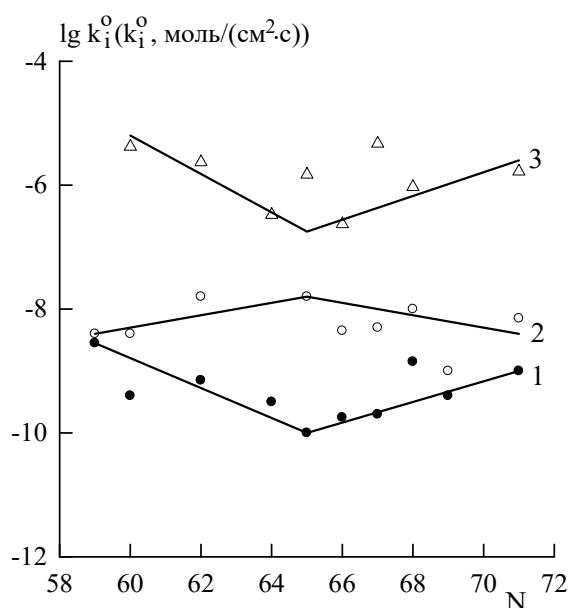


Рис. 3. Изменение констант скорости стадий с атомным номером лантанида в составе соединения LnNi_2Ge_2 : 1 – k_2^0 , 2 – k_1^0 , 3 – k_{-1}^0

Адсорбция атомов водорода в соответствии с изотермой Темкина, по-видимому, в большей степени выражена для соединений LnNi_2Ge_2 в середине изученного ряда, так как здесь отношения k_{-1}^0/k_1^0 являются наименьшими (рис. 3) и, следовательно, равновесные заполнения поверхности $\theta_0 = k_1^0/(k_1^0 + k_{-1}^0)$ являются наибольшими. Например, для Ln = Tb, как следует из значений констант скорости k_1^0 и k_{-1}^0 (рис. 3), $\theta_0 \approx 0,075$. Поэтому уже при небольших перена-

пряжениях степень заполнения θ достигает средних значений (выше 0,2), при которых выше вероятность обнаружить зависимость теплоты адсорбции водорода от заполнения. Применимость изотермы Темкина также согласуется со сравнительно невысокими тафелевскими наклонами (0,07–0,08 В), но следует отметить, что при протекании РВВ по механизму Фольмера–Гейровского при одновременной абсорбции водорода такие значения b могут быть объяснены и при использовании изотермы Ленгмюра [10].

Константы скорости (рис. 3) изменяются с N так, как если бы от $\text{Ln} = \text{Pr}$ до Tb прочность связи водорода с поверхностью электрода $E_{\text{M-H}}$ повышалась, а от Tb до Lu понижалась. Изменение $E_{\text{M-H}}$ при изменении Ln может быть связано с изменениями электронной структуры соединений LnNi_2Ge_2 и, возможно, с изменением степени окисленности (количества хемосорбированных ОН-групп) поверхности электродов.

В ряду чистых лантанидов многие свойства резко изменяются на гадолинии [14,15]. В случае соединений LnNi_2Ge_2 на зависимостях логарифма

рифма констант скорости стадий от N наблюдается излом для $\text{Ln} = \text{Tb}$, то есть для соседнего с гадолинием элемента.

Заключение

Установлено, что перенапряжение выделения водорода на интерметаллических соединениях LnNi_2Ge_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в растворе 1 М КОН имеет невысокие значения; постоянная в уравнении Тафеля составляет 0,475–0,52 В.

Зависимости сопротивления переноса заряда от потенциала электрода имеют максимум и во многих случаях также минимум. Полученные результаты согласуются с предположением, что реакция выделения H_2 протекает по механизму Фольмера–Гейровского при скорости-определяющей реакции Гейровского. Оценены значения констант скорости k_i^0 стадий при $\eta = 0$. Зависимости $\lg k_i^0$ от атомного номера лантанида Ln в составе исследуемых интерметаллических соединений претерпевают излом для $\text{Ln} = \text{Tb}$; точка излома, вероятно, соответствует максимальной прочности связи водорода с поверхностью электрода.

Список источников

1. Gao W., Wen D., Ho J.C., et al. Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress // *Materials Today Chemistry*. 2019. Vol. 12. P. 266–281. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.02.002>.
2. Wang X., Tang Ya., Jong-Min Lee, et al. Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis // *Chem Catalysis*. 2022. Vol. 2. P. 1–42. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.02.007>.
3. Gao W., Yan M., Cheung H.-Y., Xia Zh., et al. Modulating electronic structure of CoPelectrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution by Ce chemical doping in both acidic and basic media // *Nano Energy*. 2017. Vol. 38. P. 290–296. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.002>.
4. Rosalbino F., Borzone G., Angelini E., et al. Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48, № 25-26. P. 3939–3944. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00532-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00532-2).

5. Subramania A., Priya A.R.S., Muralidharan V.S. Electrocatalytic behaviour of nickel-cerium alloy deposits // *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 25. P. 481–488. <https://doi.org/10.4152/pea.200704481>.

6. Rosalbino F., Macciò D., Angelini E., Saccone A., et al. Electrocatalytic properties of Fe–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 403. P. 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.075>.

7. Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., et al. Electrocatalytic behaviour of Co–Ni–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 6696–6703. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.125>.

8. Petrii O.A., Semenenko K.N., Korobov I.I., et al. Investigation of materials based on intermetallic compounds of the CeNi₃–CeCo₃ system and a polymeric binding material // *Journal of the Less-Common Metals*. 1987. Vol. 136. P. 121–134. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90016-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90016-6).

9. Кичигин В.И., Шеин А.Б. Кинетика катодного выделения водорода на CeCu₂Ge₂-электродом в щелочном растворе. Влияние поверхностной и объемной диффузии атомарного водорода // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2016. Вып. 3(23). С.6–19.

10. Kichigin V.I., Shein A.B. An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi₂Ge₂ and LaNi₂Ge₂ electrodes in alkaline solution // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 830–831. P. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.029>.

11. 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, № 2. С. 154–163. <https://doi.org/10.17072/223-1838-2021-2-154-164>.

12. Шеин А.Б., Кичигин В.И. Кинетика реакции выделения водорода на CeM₂Ge₂-электродах (M = Fe, Co, Ni) в щелочных растворах // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2022. Т. 12, № 3. С. 170–185. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-170-185>.

13. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer, 2014.

14. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов. М.: Наука, 1990. 240 с.

15. Atwood D.A. (Ed.). *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, 2012.

Информация об авторах

Владимир Иванович Кичигин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. kichigin@psu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>.

Анатолий Борисович Шеин, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии. Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), ashein@psu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 23 мая 2023 г.; принята к публикации 30 мая 2023 г.

References

1. Gao, W., Wen, D., Ho, J.C., and Qu, Y. (2019), “Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress”, *Materials Today Chemistry*, vol. 12, pp. 266–281.
2. Wang, X., Tang, Y., Lee, J.-M., and Fu G. (2022), “Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis”, *Chem Catalysis*, vol. 2, pp. 1–42.
3. Gao, W., Yan, M., Cheung, H.-Y., Xia, Zh., Zhou X., Qin, Y., Wong Ch.-Yu., Ho J.C., Chang, Ch.-R., and Qu Y. (2017) “Modulating electronic structure of CoPelectrocatalysts towards enhanced hydrogen evolution by Ce chemical doping in both acidic and basic media”, *Nano Energy*, vol. 38, pp. 290–296.
4. Rosalbino, F., Borzone, G., Angelini, E., and Raggio R. (2003) “Hydrogen evolution reaction on Ni-RE (RE = rare earth) crystalline alloys”, *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 25-26, pp. 3939–3944.
5. Subramania, A., Priya, A.R.S., and Muralidharan, V.S. (2007) “Electrocatalytic behaviour of nickel-cerium alloy deposits”, *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 25, pp. 481–488.
6. Rosalbino, F., Macciò, D., Angelini, E., Saccone, A., and Delfino, S. (2005) “Electrocatalytic properties of Fe-R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 403, pp. 275–282.
7. Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G., and Angelini, E. (2008) “Electrocatalytic behaviour of Co-Ni-R (R = rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6696–6703.
8. Petrii, O.A., Semenenko, K.N., Korobov, I.I., Vasina, S.Ya., Kovrigina, I.V., and Burnasheva, V.V. (1987) “Investigation of materials based on intermetallic compounds of the CeNi₃-CeCo₃ system and a polymeric binding material”, *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 136, pp. 121–134.
9. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2016) “The kinetics of cathodic hydrogen evolution on CeCu₂Ge₂ electrode in alkaline solution. The role of surface and bulk diffusion of atomic hydrogen”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, no. 3, pp. 6–19 (in Russ.).
10. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2018), “An electrochemical study of the hydrogen evolution reaction at YNi₂Ge₂ and LaNi₂Ge₂ electrodes in alkaline solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 830–831, pp. 72–79.
11. Kichigin, V.I. (2021) “On the extrema on the potential dependence of the charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 154–163 (In Russ.).
12. Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2022) “The kinetics of the hydrogen evolution reaction on CeM₂Ge₂ (M = Fe, Co, Ni) electrodes in alkaline solutions”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 170–185 (In Russ.).
13. Lasia, A. (2014), *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer.
14. Ionova, G.V., Vokhmin, V.G. and Spitsyn, V.I. (1990) *Zakonomernosti izmeneniya svoystv lantanidov i aktinidov* [Trends in the properties of lanthanides and actinides]. Nauka, Moscow (In Russ.).

15. Atwood D.A. (Ed.) (2012), *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd.

Information about the authors

Vladimir I. Kichigin, Candidate of Chemistry Sciences, kichigin@psu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>.

Anatoly B. Shein, Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990), ashein@psu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 23 May 2023; accepted 30 May 2023

Научная статья

УДК 544.653.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-101-108>

Активация угольного электрода соединениями цинка

Сергей Павлович Шавкунов, Ирина Петровна Сидорова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Исследован процесс катодной поляризации угольного электрода в водном растворе хлорида цинка с концентрацией 0,5 ммоль/л в интервале потенциалов от равновесного до $-1,6$ В. Было установлено, что в этой области происходит стадийное восстановление ионов цинка. В первоначальный момент после завершения поляризации потенциал угольного электрода составил $-1,2$ В, в дальнейшем он возрастает до $0,8$ В при условии стабилизации в растворе электролита и до $1,0$ В при выдержке электрода на воздухе в течение 15 мин после поляризации (затем его возвращали в водный раствор электролита, где происходило увеличение потенциала). Для объяснения явления сдвига потенциала была предложена схема реакций, где одной из стадий является образование на поверхности рабочего электрода пероксида цинка. Модифицированный цинком угольный электрод в ходе дальнейших исследований показал хорошую воспроизводимость электрохимических свойств, которые доказываются циклическими вольтамперными характеристиками катодных и анодных процессов.

Ключевые слова: цинкование, пероксид цинка, угольный электрод; гибридный суперконденсатор.

Для цитирования: Шавкунов С.П., Сидорова И.П. Активация угольного электрода соединениями цинка // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 2. С. 101–108. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-101-108>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-101-108>

Activation of carbon electrode with zinc compounds

Sergey P. Shavkunov, Irina P. Sidorova

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The process of cathodic polarization of a carbon electrode in an aqueous solution of zinc chloride with a concentration of 0,5 mmol/l in the potential range from equilibrium to $-1,6$ V was studied. It was found that staged reduction of zinc ions occurs in this region. At the initial moment after the completion of polarization, the potential of the carbon electrode was $-1,2$ V, later it increased to $0,8$ V under the condition of stabilization in the electrolyte solution, and up to 1 V when the electrode was exposed to air for 15 min after polarization (then it was returned to aqueous electrolyte solution, where the potential increase occurred). To explain the potential shift phenomenon, a reaction scheme was proposed, where one of the stages is the formation of zinc peroxide on the surface of the working electrode. The carbon electrode modified with zinc in the course of further studies showed good reproducibility of electrochemical properties, which are proved by the cyclic current-voltage characteristics of cathodic and anode processes.

Key words: zinc-plating, zinc peroxide, carbon electrode; hybrid supercapacitor

For citation: Shavkunov, S.P. and Sidorova, I.P. (2023) “Activation of carbon electrode with zinc compounds”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 101–108. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-2-101-108>.



Современный мир требует недорогих, экологически чистых накопителей энергии, которые могли бы работать намного дольше своих предшественников [1, 2]. Существующие источники энергии делятся на два типа – это возобновляемые и невозобновляемые, которые можно различить на основе их переработки. В связи с растущими опасениями по поводу загрязнения окружающей среды [1, 3, 4] следует больше внимания уделять возобновляемым источникам энергии вместо ископаемых, так как чрезмерное сжигание топлива [5–7] вызывает беспокойство у общества по поводу энергетических и экологических проблем. Однако возобновляемые источники энергии, такие как солнечная энергия, энергия ветра и приливов/отливов являются прерывистыми, то есть носят непостоянный характер. Исходя из этого, технология эффективного хранения и использования электроэнергии являются актуальной темой исследований.

Перспективы исследований электрохимических накопителей энергии резко изменились из-за быстрого роста использования ископаемых энергетических ресурсов и негативного воздействия на окружающую среду. Традиционные накопители энергии в основном представлены аккумуляторами и суперконденсаторами, которые выступают в качестве доминирующих систем накопления энергии и характеризуются высокой плотностью энергии и большими диапазонами мощностей [4]. За последние тридцать лет литий-ионные аккумуляторы привлекли к себе большее внимание и стали приоритетным источником энергии на рынке. Однако запасы лития в природе малы [2–4], а потенциальная опасность воспламенения органического электролита велика, что приводит к увеличению

цены на литий-ионный аккумулятор и низкой безопасности в ходе его эксплуатации.

Поэтому важно разработать материалы, которые являлись бы дешевыми и распространенными, а используемый электролит был безопасен. В связи с этим исследователи [8–10] обратили внимание на батареи, содержащие в своем составе дешевые элементы, такие как Na, K, Mg, Ca, Zn и Al, но при работе с Na, K, Mg и Ca [11] все еще нужны органические электролиты. С другой стороны, при работе с таким металлом, как цинк [12], при создании накопителей энергии используется водный раствор электролита, что делает конечный продукт безопаснее.

По сравнению с литий-ионными аккумуляторами, основанными на окислительно-восстановительных реакциях для хранения заряда, суперконденсаторы накапливают энергию за счет процесса адсорбции/десорбции ионов на границе раздела электрод/электролит [13]. В связи с тем, что они обладают возможностью быстрого заряда и разряда, надежной циклической стабильностью и хорошей безопасностью, они привлекли внимание ученых [14]. Однако относительно низкая плотность энергии (обычно $5\text{--}10 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) серьезно препятствует широкому применению суперконденсаторов.

Принимая во внимание данные аспекты [4, 15], создание гибридного суперконденсатора, состоящего из электрода конденсатора и электрода аккумуляторного типа, могло бы объединить достоинства суперконденсаторов и аккумуляторов и, таким образом, хорошо зарекомендовало бы себя как эффективный подход к достижению высокой плотности энергии без потери плотности мощности и срока службы [16–19]. Гибридный суперконденсатор [1]

сконструирован с использованием проводящего полимера или же оксида металла в качестве положительного электрода, известного как анод, и активированного угля в качестве отрицательного электрода, известного как катод.

Целью исследования является процесс подготовки угольного электрода, который будет выступать катодом в гибридном суперконденсаторе.

Объекты и методы исследования

В проведенных исследованиях использовалась трехэлектродная электрохимическая ячейка, где рабочим электродом являлся цилиндрический угольный электрод высокой степени чистоты, электродом сравнения служил хлорид-серебряный. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый сетчатый цилиндр, площадь которого равнялась примерно 100 см^2 , такая площадь обеспечивает возможность надежной оценки электрохимических параметров рабочего электрода. Электролитами послужили водные растворы хлорида цинка с концентрациями 0,5 и 50 ммоль/л.

Исследование кинетики электродных процессов проводились с использованием универсального автоматизированного прибора для электрохимических исследований марки «Solartron-1280C».

Экспериментальная часть

Перед нанесением цинка применяли метод хронопотенциометрии для стабилизации потенциала на границе «угольный электрод – электролит», далее снимали потенциодинамическую кривую в катодной области со скоростью 1 мВ/с.

При исследовании оцинкованного угольного электрода были использованы электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), снятие

циклических вольтамперограмм (ЦВА) и ЭИС для фиксирования изменений на поверхности рабочего электрода. Интервал потенциалов для вольтамперных измерений изменяли в зависимости от условий эксперимента для определения области идеальной поляризуемости (область без побочных окислительно-восстановительных процессов), скорость развертки потенциала установили равной 5 мВ/с. Измерение импеданса производили в области высоких и средних частот (от 20000 до 0,1 Гц) при амплитуде переменного сигнала 10 мВ в режиме правильно разомкнутой цепи. Полученную частотную зависимость составляющих импеданса системы при изучении электрохимических процессов, протекающие на разделе поверхности фаз раствор/электрод, моделировали с помощью эквивалентной схемы, содержащей последовательно соединенные сопротивление и элемент постоянной фазы.

Результаты и обсуждение

Эксперимент начинали с получения хронопотенциограммы, основываясь на результатах которой можно сказать, что начальный потенциал угольного электрода в среднем равен $-0,25 \text{ В}$, затем происходит его увеличение и стабилизация (рис. 1). Затем получали потенциодинамическую кривую в катодной области в интервале от равновесного до $-1,6 \text{ В}$ (рис. 2).

В ходе проведения катодной поляризации угольного электрода нами было подтверждено, что ионизация атомов цинка протекает путем последовательных двух одноэлектронных стадий [20], что характеризуется на кривой предельными токами при потенциалах $-0,43 \text{ В}$ и $-1,43 \text{ В}$. Стоит отметить, что после потенциала $-1,55 \text{ В}$ начинает выделяться водород на уголь-

ном электроде и дальнейшее проведение поляризации следует прекратить.

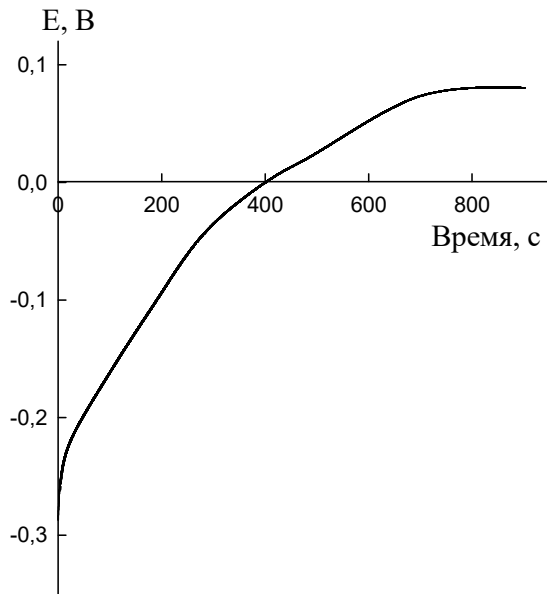


Рис.1. Хронопотенциограмма исходного угольного электрода в 0,5 ммоль/л водном растворе хлорида цинка

После завершения поляризации потенциал угольного электрода равен $-1,2$ В. Затем потенциал смещается в анодную область, достигая значения $0,8$ В при условии, что стабилизация потенциала происходит в растворе электролита.

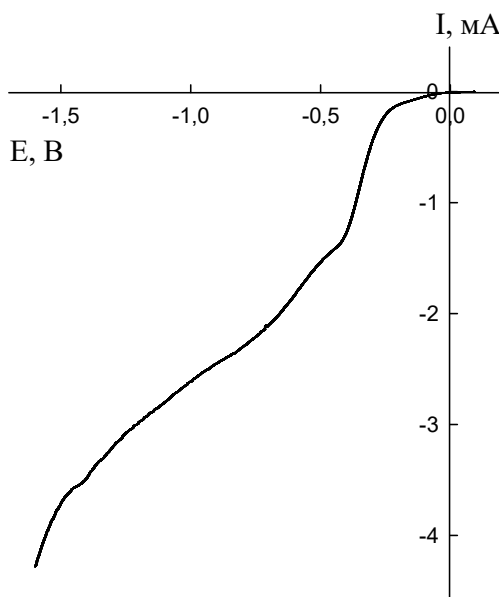
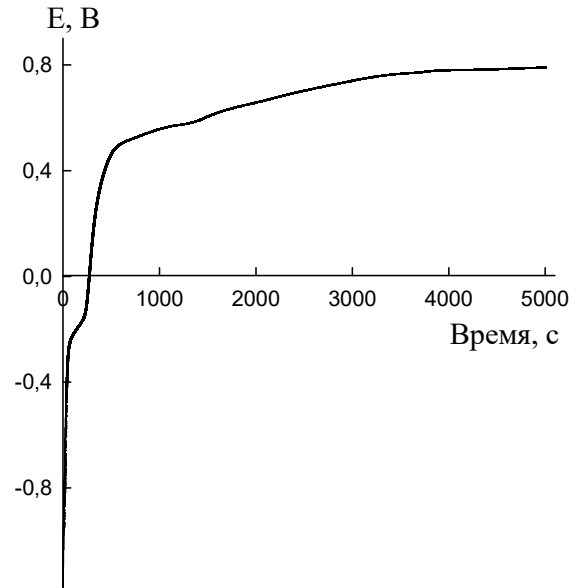
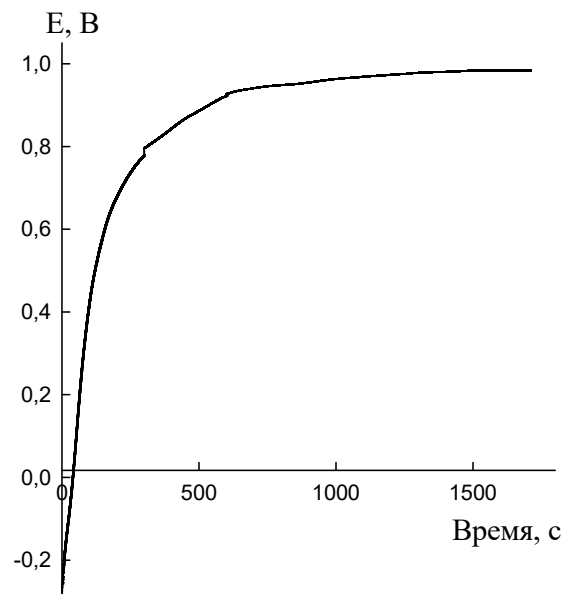


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая для угольного электрода в 0,5 ммоль/л водном растворе хлорида цинка

Если же после поляризации угольный электрод поместить на воздух в течение 15 мин, то увеличение его потенциала после погружения в электролит достигает $1,0$ В (рис. 3).



а



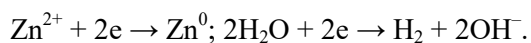
б

Рис. 3. Хронопотенциограммы угольного электрода, покрытого цинком после поляризации: (а) в растворе и (б) после выдержки на воздухе в течение 15 мин, помещенного затем в электролит

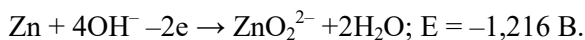
Опираясь на полученные экспериментальные данные и работу [21], мы предполагаем, что на поверхности угольного электрода обра-

зуется пероксид цинка посредством следующих реакций:

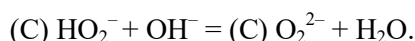
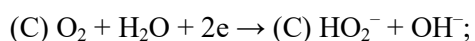
1. Электролиз хлорида цинка, где на катоде происходят реакции:



2. Образование цинкат-ионов:



3. Реакции, происходящие на поверхности угольного электрода (С):



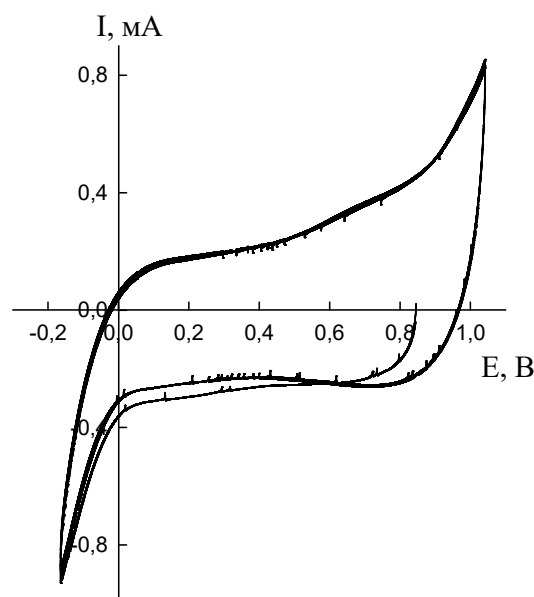
4. Образование пероксида цинка:



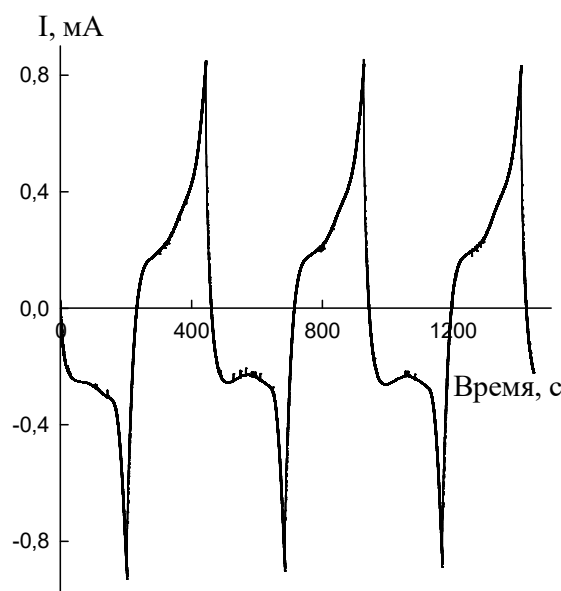
Пероксид цинка (или же диоксид цинка) получить в виде монокристалла проблематично, и авторы полагают [22], что часто получается смесь пероксида и оксида цинка, представленная в различных соотношениях.

Для получения электрохимических характеристик оцинкованного электрода были сняты ЦВА в 50 ммоль/л водном растворе хлорида цинка (рис. 4).

В ходе обработки ЦВА выявлено, что количества электричества в катодной и анодной областях равны и составили 17 мКл/см², что указывает на обратимость процессов заряда/разряда. Результаты ЭИС также показывают хорошую воспроизводимость работы такого электрода, где значения параметров изменяются незначительно.



а



б

Рис. 4. ЦВА оцинкованного угольного электрода в 50 ммоль/л водном растворе хлорида цинка в координатах: (а) $I = f(E)$; (б) $I = f(\tau)$

Таблица 1

Параметры оцинкованного угольного электрода

Показатель	До ЦВА	После ЦВА
Сопротивление раствора, Ом·см ²	13,341 ± 0,109	13,384 ± 0,097
СРЕ-Т, мФ/см ² ·с ^{1-р}	4,056 ± 0,059	4,096 ± 0,057
СРЕ-Р	0,625 ± 0,005	0,615 ± 0,004

СРЕ – элемент постоянной фазы

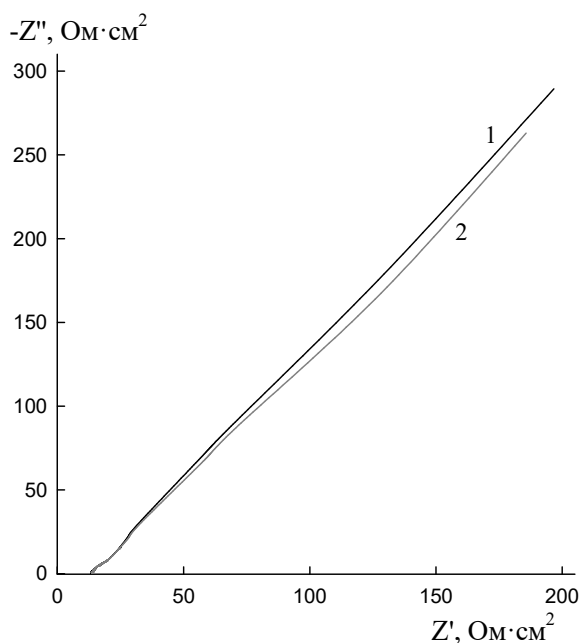


Рис. 6. Годографы импеданса в координатах Найквиста для исходной поверхности угольного электрода (1) и после снятия ЦВА в 50 ммоль/л водном растворе хлорида цинка (2)

Этот элемент используют при анализе импедансных данных твердых электродов, свойства которых отличаются от свойств идеальных электродов. Основываясь на значениях СРЕ-Р - параметра, характеризующего фазовый угол

СРЕ, можно утверждать, что процесс подвода ионов к поверхности угольного электрода лимитируется диффузионной стадией.

Заключение

В ходе работы нами была предложена методика нанесения соединений цинка на поверхность угольного электрода. В результате восстановления ионов цинка и последующем их переводе в пероксид происходит увеличение потенциала рабочего электрода до 1 В относительно хлорсеребряного электрода. Также, основываясь на полученных нами экспериментальных данных и анализе литературы, предложен ряд реакций, объясняющих образование пероксида цинка. Комбинированный углерод-пероксид цинковый электрод показал устойчивость, цикличность и хорошую воспроизводимость в процессах заряда/разряда. Следующим этапом исследования станет поиск и разработка оптимального анода, который будет применен в паре с модифицированным цинком угольным электродом для создания гибридного суперконденсатора.

Список источников

1. Xu B., Chen Y., Wei G., Cao G. et al. Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 124. P. 504–509.
2. Liao W.-C., Liao F.-S., Tsai C.-T., et al. Preparation of activated carbon for electric double layer capacitors // *China Steel Technical Report*. 2012. №. 25. P. 36–41.
3. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochemical* 2000. Vol. 45. P. 2483–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).
4. Bleda-Martinez M.J., Macia-Agullo J.A., Lozano-Castello D., et al. Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials // *Carbon*. 2005. Vol. 43, №. 13. P. 2677–2684.
5. Lota G., Centeno T.A. Frackowiak, et al. Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 2210–2216. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.09.028>.
6. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // *Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева*. 2008. Т. LII, № 2. С. 80–91.
7. Стюхин В.В., Лапишин Э.В. Графеновый суперконденсатор // *Труды Международного симпо-*

зиума «Надежность и качество». Пенза, 2011. Т. 1. С. 7.

8. Zhang and L.L. Zhao X.S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes // *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38, № 9. P. 2520–2531.

9. Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е. и др. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок // *Электрохимическая энергетика*. 2008. Т. 8, № 2. С. 106.

10. Корыта К., Дворжак И., Богачкова В. *Электрохимия*. М.: Мир, 1977.

11. Тарасевич М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. М.: Наука, 1984.

12. Токунов В. И., Саушин А.З. *Технологические жидкости и составы повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин*. М.: Недра-Бизнесцентр, 2004.

13. Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М. Особенности взаимодействия активированных угольных электродов с растворами серной кислоты // *Электрохимия*. 2007. Т. 43, № 11. С. 1343–1349.

14. Yuge R., Manako T., Nakahara K. The production of an electrochemical capacitor electrode using holey single-wall carbon nanohorns with high specific surface area // *Carbon*. 2012. Vol. 50. P. 5569–5573. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.005>.

15. *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications* / Ed. M. Lu, F. Begun, E. Frackowiak. Wiley, 2013.

16. Астахов И.И., Графов Б.М., Кабанов Б.Н. *Кинетика сложных электрохимических реакций*. М.: Наука, 1981.

17. Brug G.J., van der Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1984. Vol. 176, № 1–2. P. 275–295. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(84\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(84)80324-1).

Информация об авторах

Сергей Павлович Шавкунов, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), shavkunov@psu.ru

Ирина Петровна Сидорова, студент, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15)

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 17 мая 2023 г.; одобрена 29 мая 2023 г.; принята к публикации 30 мая 2023 г.

References

1. Xu, B., Chen, Y., Wei, G., Cao, G., Zhang, H. and Yang, Y. (2010), “Activated carbon with high capacitance prepared by NaOH activation for supercapacitors”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, pp. 504–509.

2. Liao, W.-C., Liao, F.-S., Tsai, C.-T. and Yang, Y.-P. (2012), “Preparation of activated carbon for electric double layer capacitors”, *China Steel Technical Report*, no. 25, pp. 3641.

3. Kötz, R. and Carlen, M. (2000), “Principles and applications of electrochemical capacitors”, *Electrochemical*, vol. 45, pp. 2483–2498.

4. Bleda-Martinez, M.J., Macia-Agullo, J.A., Lozano-Castello, D., Morallon, E., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A. (2005) "Role of surface chemistry on electric double layer capacitance of carbon materials", *Carbon*, vol. 43, pp. 2677–2684.
5. Lota, G., Frackowiak C.T.A. and Stoeckli, F. (2008), "Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 2210–2216.
6. Shvedene, N.V., Chernyshev, D.V. and Pletnev, I.V. (2008) , "Ionic liquids in electrochemical sensors", *Rossiiskij himicheskij zhurnal*, vol. 52, no. 2, 2008, pp. 80–91. (In Russ.).
7. Styukhin, V.V. and Lapshin, E.V. (2011), *Graphene supercapacitor*. In: Proceedings of the International Symposium "Reliability and Quality", p. 7. (In Russ.).
8. Zhang, L.L. and Zhao, X.S. (2009), "Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 9, pp. 2520–2531.
9. Wolfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E. and Krestinin, A.V (2008), "Power electrochemical supercapacitor based on carbon nanotubes", *Electrochemical Power Engineering*, vol. 8, no. 2, pp. 106–110. (In Russ.).
10. Koryta, K., Dvorzhak, I. and Bogachkova, V. (1977) *Electrochemistry*, Mir, Moscow. (In Russ.).
11. Tarasevich, M.R. (1984) *Electrochemistry of carbon materials*, Nauka, Moscow. (In Russ.).
12. Tokunov, V.I. and Saushin, A.Z. (2004), *Technological fluids and compositions for increasing the productivity of oil and gas wells*, Nedra-Business Center, Moscow. (In Russ.).
13. Rychagov, A.Yu. and Wolfkovich, Yu.M. (2007), "Features of interaction of activated carbon electrodes with sulfuric acid solutions", *Electrochemistry*, vol. 43, no. 11, pp. 1343–1349. (In Russ.).
14. Yuge, R. (2012), "The production of an electrochemical capacitor electrode using holey single-wall carbon nanohorns with high specific surface area", *Carbon*, vol. 50, pp. 5569–5573.
15. Lu, M., Begun, F. and Frackowiak, E. (ed.) (2013) *Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications*, Wiley.
16. Astakhov, I.I., Grafov, B.M., and Kabanov, B.N. (1981) *Kinetics of complex electrochemical reactions*, Nauka, Moscow. (In Russ.).
17. Brug, G.J., van der Eeden, A.L.G., Sluyters-Rehbach, M. and Sluyters, J.H. (1984), "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 176, № 1-2, pp. 275–295.

Information about the authors

Sergey P. Shavkunov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990), shavkunov@psu.ru

Irina P. Sidorova, student, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614990).

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 17 May 2023; approved after reviewing 29 May 2023; accepted 30 May 2023

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

Общие положения

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

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

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

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

Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются одностороннему слепому рецензированию. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала на основании представленных рецензий, и ее решение является окончательным. О приеме или отклонении статьи редакция извещает автора по электронной почте.

После опубликования авторам по электронной почте высылается электронный 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, chemvestnik@yandex.ru. К статье должны быть приложены сканы сопроводительных документов: заключения о возможности открытого опубликования; лицензионный договор, подписанный всеми авторами. Образец договора размещен на сайте журнала в разделе «Правила для авторов» <http://press.psu.ru/index.php/chem/Guidelines>, а также может быть запрошен по электронной почте chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru. Статья не может быть принята к печати, пока авторы не представили указанных документов.

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

Правила оформления статьи

Рукопись должна быть набрана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftOfficeWord. Размер страницы – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см, колонтитулы должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт. Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – 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 журнала в разделе «Правила для авторов» <http://press.psu.ru/index.php/chem/Guidelines> и направляется авторам по запросу на электронную почту chemvestnik@psu.ru или chemvestnik@yandex.ru.

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

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

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

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

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

Таблицы должны быть оформлены с применением табличной разметки, иметь порядковые номера, названия, и вставлены непосредственно в текст статьи. Сокращения, структурные формулы и рисунки в таблицах не допускаются. Названия таблиц набираются прямым шрифтом, кегль (размер шрифта) – 11 пт и форматируются по центру. Вставка таблиц без названий не допускается.

Рисунки должны быть выполнены на компьютере и вставлены непосредственно в текст статьи. Фотографии и растровая графика должна быть представлена в формате TIFF, JPEG или PNG, векторная графика – в формате EPS. Рекомендуемое разрешение – не ниже 300 dpi. Использование импортированных объектов Microsoft Office Excel, Sigma Plot и других программ не допускается. Рекомендуется, чтобы размер рисунка в рукописи позволял его воспроизведение без масштабирования 7,5–8,0 см (на одну колонку), либо 16–17 см (на две колонки). При наличии нескольких частей одной иллюстрации они должны располагаться последовательно и иметь общую подпись. Внутри файла не следует группировать рисунки каким-либо способом.

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

Подрисуночные подписи набираются прямым светлым шрифтом, кегль (размер шрифта) – 11 пт и форматируются по центру. Вставка рисунков без подрисуночных подписей не допускается.

Структура рукописи

Первая страница рукописи оформляется следующим образом:

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

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

– Авторы, фамилии иностранных авторов пишутся на языке оригинала, для языков с нелатинским шрифтом приводится англоязычная транскрипция.

– Полное наименование учреждений, где работают авторы. Указываются традиционные названия учебных учреждений и академических институтов без формы принадлежности. После наименования организации указывается город и страна.

– Аннотация / Abstract объемом 100–150 слов должна содержать сжатое описание основных результатов исследования и путей их достижения и новизну исследования. Использование аббревиатур и специальных символов не допускается.

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

Далее приводятся все указанные данные на английском языке.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Оформление списка литературы

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

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

В списке литературы приводятся только опубликованные материалы, включая электронные издания. Ссылки на диссертации и авторефераты не рекомендуются, их следует заменить на опублико-

ванные работы автора. Следует по возможности избегать цитирования малодоступных источников – сборников трудов конференций, депонированных рукописей и т.п. Источники в списке литературы располагают в порядке цитирования, в тексте рукописи указывается номер источника в квадратных скобках, например, [5], [5, 6], [7–10], [1, 3–5], [1, 3, 4].

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

При подготовке References следует учитывать правила:

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

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

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

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

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

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

Примеры оформления Списка литературы и References

1. Статья на английском языке в англоязычном журнале

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

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

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

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

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

3. Статья на немецком языке, опубликованная в немецкоязычном журнале

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

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

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

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

Gordenchuk, A.D., 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 Mertslin, R.V. (1969) *Metod sechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem* [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multicomponent systems], Saratov University, Saratov (in Russian).

6. Книги без авторов под общей редакцией

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

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

7. Главы в книге

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

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

8. Патенты

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

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

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 13 (2023)

Выпуск 4

Редактор *Е.В. Шумилова*
Корректор *В.Е. Пирожкова*
Компьютерная верстка *А.М. Елохов*
Дизайн обложки *И.В. Машевская*

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

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

Подписано в печать 28.06.2023. Выход в свет 30.06.2023
Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 7,91. Тираж 500 экз. Заказ 96



Пермский государственный национальный исследовательский университет
Управление издательской деятельности
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. Тел. (342) 239-66-36
Полиграфический отдел. Тел. (342) 239-65-47

Распространяется бесплатно и по подписке.

Подписка на журнал осуществляется через сайт подписного агентства «Урал-пресс»
https://www.ural-press.ru/catalog/97266/8650360/?sphrase_id=396138. Подписной индекс 41026