

Учредитель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614068, 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Сафармадзода Сафармад 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, 614068, 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

Шкляева Е.В., Ожгихина А.В., Абашев Г.Г.

Хинолин-содержащие π -сопряжённые системы: синтез, исследование и применение хинофталоновых красителей (обзор литературы)

119

Ельчищева Ю.Б., Сорокина А.С., Павлов П.Т.

Изучение реакции ионов Cu(II) с N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразином в аммиачных средах спектрофотометрическим методом

150

Воронина Н.С., Лебедева И.И., Нечаев А.И., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.

Изучение влияния температуры и продолжительности гидротермального воздействия на устойчивость акрилатных терполимеров

160

Кичигин В.И., Шейн А.Б.

Сопротивление переноса заряда в реакции выделения водорода при выполнении изотермы Темкина

172

Фирсова О.А., Пантелеева В.В.

Электрокаталитическая активность композиционных материалов $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ в реакции выделения водорода в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4

183

CONTENTS

Elena V. Shklyueva, Anastasya V. Ozhgikhina, Georgii G. Abashev Quinoline-containing π -conjugated systems: synthesis, investigation and application of quinophthalonedyes (review)	119
Yulia B. Elchishcheva, Aleksandra S. Sorokina, Petr T. Pavlov Study of reaction of Cu(II) ions with N-(benzoyl)-N'-(phenylsulfonil)hydrazine in ammonia medium by the spectrophotometric method	150
Natalia S. Voronina, Irina I. Lebedeva, Anton I. Nechaev, Victor A. Valtsifer, Vladimir N. Strelnikov Study of the effect of temperature and duration of hydrothermal exposure on the stability of acrylate terpolymers	160
Vladimir I. Kichigin, Anatoliy B. Shein The charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction with the Temkin adsorption isotherm	172
Olga A. Firsova, Viktoriya V. Panteleeva Electrocatalytic activity of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ composite materials in hydrogen evolution reaction in 0,5 mol/l H_2SO_4 solution	183

—ОБЗОРЫ—

Обзорная статья

УДК 547.831+547.832.53+547.97 + 667.287

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-119-149>

Хинолин-содержащие π -сопряжённые системы: синтез, исследование и применение хинофталоновых красителей (обзор литературы)

Елена Викторовна Шкляева¹, Анастасия Владимировна Ожгихина³, Георгий Георгиевич Абашев^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

³АО «Медисорб», Пермь, Россия

Аннотация. Представлен обзор научной литературы, касающийся методов получения и применения замещенных хинофталонов – интересного класса гетероциклических соединений, содержащих в своей структуре фрагменты замещенных / незамещенных хинолинов и фталевого ангидрида. Такие соединения обладают протяженной π -сопряженной системой и поэтому чаще всего используются как красители.

Ключевые слова: хинолин; фталевый ангидрид; π -сопряженные системы; хинофталоны; красители.

Для цитирования: Ожгихина А.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Хинолин-содержащие π -сопряжённые системы: синтез, исследование и применение хинофталоновых красителей (обзор литературы) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 3. С. 119–149. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-119-149>.

Review

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-119-149>

Quinoline-containing π -conjugated systems: synthesis, investigation and application of quinophthalone dyes (review)

Elena V. Shklyueva¹, Anastasya V. Ozhgikhina³, Georgii G. Abashev^{1,2}

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of RAS, Perm, Russia

³Medisorb JSC, Perm, Russia

Abstract. Here we present the literary review concerning the methods of synthesis and application fields of substituted quinophthalones an interesting class of heterocyclic compounds, which structures include fragments of the substituted / nonsubstituted quinolines and phthalic anhydride. Such compounds are characterized by an extended π -conjugated system and therefore are most often used as dyes.

Key words: quinoline; phthalicanhydride; π -conjugated systems, quinophthalones; dyes.

For citation: Shklyueva, E.V., Ozhgikhina, A.V. and Abashev, G.G. (2023) “Quinoline-containing π -conjugated systems: synthesis, investigation and application of quinophthalonedyes (review)”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp.119–149. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-119-149>.



Органические соединения, обладающие расширенной π -сопряженной системой с эффективным внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ), применяются в фотонике и оптоэлектронике в качестве основы светочувствительных материалов. Среди них особое место занимают *push-pull* хромофоры или «красители» (dyes)- π -сопряженные структуры, в которых одновременно присутствуют электронодонорные и электроноакцепторные группы, связанные друг с другом через мостики (спейсеры, линкеры) разной природы [1]. Электроноакцепторная часть этихл-сопряженных систем нередко включает дефицитные ароматические азотсодержащие гетероциклы, в частности, пиридин, пиримидин, хинолин, хиноксалин и другие бензазины [2]. Соединения такой природы за-

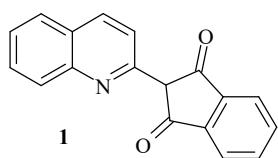


Рис. 1. Хинофталон желтый 1

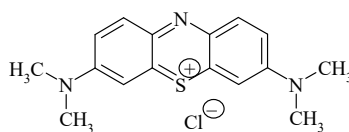


Рис. 2. Метиленовый синий

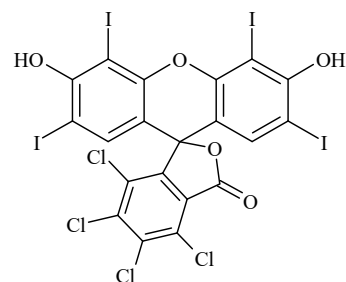


Рис. 3. Бенгальская роза

Области использования хинофталонов разнообразны; замещенные хинофталоны служат исходными соединениями для создания фармацевтических препаратов [10]. Хорошо известна способность хинофталонов выступать в качестве лигандов, образующих устойчивые комплексы с различными катионами металлов, например, с катионами кобальта, никеля и меди [11–12]. Описано антикоррозионное действие хинофталонов и их аналогов, пиррофталонов, содержащих не хинолиновый, а пиридиновый цикл в своей структуре, исследована корреляция между структурой замещенных хинофта-

частую представляют собой основу электроактивных материалов, обладающих проводимостью n -типа, возникновение которой связано с высоким сродством к электрону, свойственным этим гетероциклам [3–8]. К таким соединениям можно отнести и хинофталоны (QPH, QY), производные хинофталона желтого (хинолинового желтого) **1** (рис. 1) [9], обладающие достаточно протяженной π -сопряженной системой, электронная плотность которой в целом понижена за счет присутствия в их структуре хинолинового цикла и β -дикетонного фрагмента. Эти соединения можно рассматривать как хинолин, содержащий во втором положении в качестве заместителя электроноакцепторный фрагмент – индан-1,3-дион [10–12], а также как 2-замещенные 1,3-индандионы.

лонов и их эффективностью как антикоррозионных реагентов [13]. Некоторые производные хинофталона **1** использованы при создании жидкокристаллических дисплеев [14]. Замещенные хинофталоны широко используются в качестве красителей в пищевой, бумажной и текстильной промышленности. Чаще всего хинофталоновые красители, относящиеся к классу дисперсных красителей, обладают яркими цветами и светостойкостью [15], что важно для любого красителя. Тем не менее, под действием света может происходить их фотосенсибилизированное окисление, и, как результат, исчезает

или меняется окраска. Ключевую роль в этом процессе играет синглетный кислород. Авторами работы [16] исследовано окисление хинофталона **1** в присутствии таких фотосенсибилизаторов как метиленовый синий ($\lambda_{\text{max}} = 656$ нм, рис. 2) и бенгальская роза ($\lambda_{\text{max}} = 566$ нм, рис. 3); протестировано несколько систем растворителей, среди них – метанол, ацетон, смесь хлористый метилен и метанол (9:1); найдено, что во всех случаях происходит разрушение струк-

туры хинофталона с образованием разных соединений, в частности, фталевой кислоты, диметилфталата (если реакционная среда – метанол), хинолин-2-карбоновой кислоты и следовых количеств хинолин-2-карбальдегида. Авторами предложено объяснение появлению обнаруженных продуктов окисления хинофталона, по мнению авторов наиболее легко окисляется одна из таутомерных форм хинофталона **1** (рис. 4), а именно таутомерная форма **1b** (схема 1).

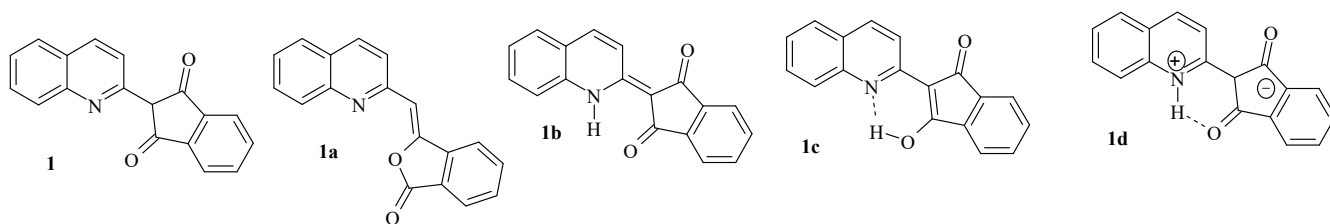


Рис. 4. Таутомерные формы хинофталона желтого **1** [17]

Хинофталон существует в нескольких таутомерных формах; А.Е. Чичибабин считал, что таутомерные формы хинофталона имеют строение **1** и **1a** (рис. 4) [17]. В настоящее время форму **1a** чаще называют «изохинофталон». В более

современных источниках утверждается, что таких таутомерных форм больше, и, что кроме общепринятой формы **1** и изохинофталона **1a** существуют формы **1b-1d**: енаминон **1b**, кетоенол **1c** и цвиттер-ион **1d** [18–19].

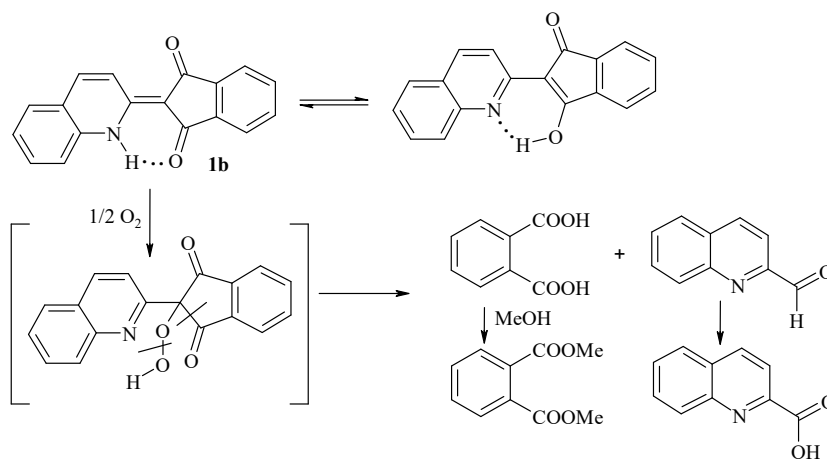


Схема 1. Схема фотосенсибилизированного окисления [16]

Авторы работы [11] считают, что в невозбужденном (основном) состоянии наиболее устойчивой формой является форма **1b**, что подтверждено исследованиями с применением ЯМР спектроскопии и квантово-химическими

расчетами. В этой форме хинолиновый и фталонный циклы хинофталоновой системы связаны двойной связью, что делает их практически копланарными и приводит к образованию более эффективной системы π -сопряжения. Расчеты

авторов работы [11, 19] показали, что в невозбужденном состоянии форма **1c** (кетоенол) энергетически не выгодна и не устойчива. На рис. 5 приведена схематическая энергетическая диаграмма двух таутомерных форм хинофтало-

на **1b** (**E**) и **1c** (**K**) с соответствующими геометриями молекулярных орбиталей для состояний S_0 , S_1 и S_2 ; исследование выполнено с помощью динамической модификации метода DFT-TDDFT [19].

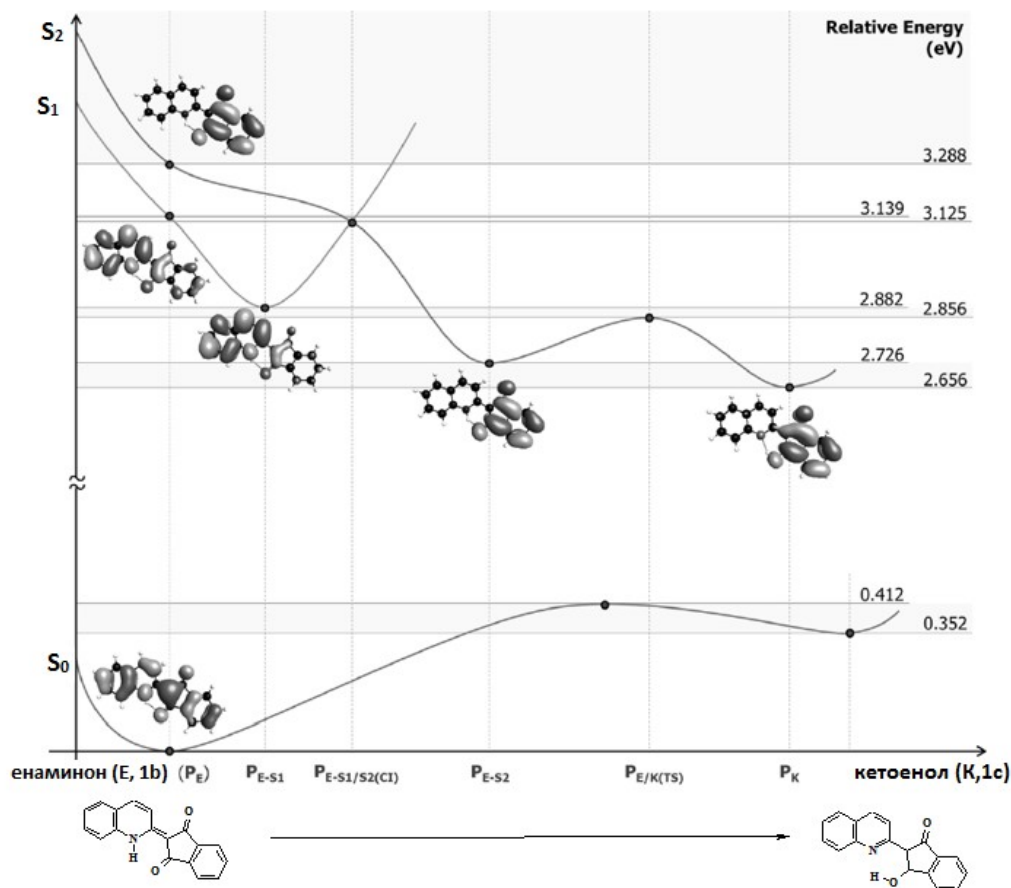


Рис. 5. Схематическое изображение энергетических диаграмм двух таутомерных форм хинофталола **1b** (**E**, енаминон) и **1c** (**K**, кетоенон) для состояний S_0 , S_1 и S_2 [19].

По мнению авторов работы [20], хинофтало- лон в форме **1** должен быть бесцветным, но хорошо известно, что хинофтало- лон **1** в основном состоянии обладает чистой зеленовато-желтой окраской, а при действии на него серной кислоты или раствором метилата натрия в метаноле происходит изменение окраски в область красного цвета, что связано с образованием соответствующих солей; то есть предпочтительными таутомерными формами хинофтало- лона, скорее всего, являются формы **1c** и **1d**. Подробным изучением структуры хинофтало- лона и близких

по структуре соединений в растворах подробно занималась исследовательская группа под руководством проф. Е.Т.К. Наурт; основным инструментом исследования авторами была выбрана спектроскопия ядерно-магнитного резонанса [21–23].

Нужно отметить, что хинофталоны являются частным случаем красителей, часто называемых фтало- лонами [18, 24, 25]. Вместо хинолино- вого фрагмента эти соединения могут включать в свой состав такие гетероциклы как пиридин, бензимидазол, бензотиазол и др. (рис. 6). Кроме

того, фталоны часто классифицируют как мерцианиновые красители, не содержащие открытой полиметиновой цепи; цепь сопряжения этих соединений ограничена атомами кислорода и азота, при этом атом азота и часть полиметиновой цепи входят в структуру самого гетероцикла [26]. Атомы азота во фталонах обладают слабыми основными свойствами из-за влияния присутствующих в их структуре остат-

ков фталового ангидрида или ангидридов других циклических 1,2-дикарбоновых кислот, оттягивающих на себя электронную плотность азотсодержащего кольца. Это же воздействие вызывает появление у фталонов слабых кислотных свойств, что проявляется в существовании таутомерных форм **1c** и **1d** (рис. 4), в структуре которых есть стабильная водородная связь (**1c,d**) и устойчивый анион (**1d**) [18].

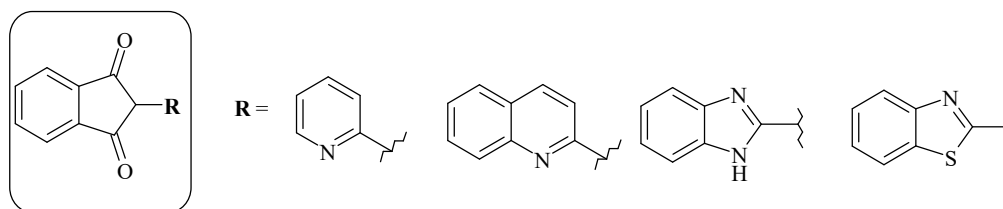
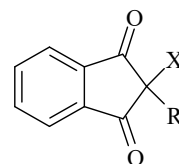


Рис. 6. Примеры фталонов

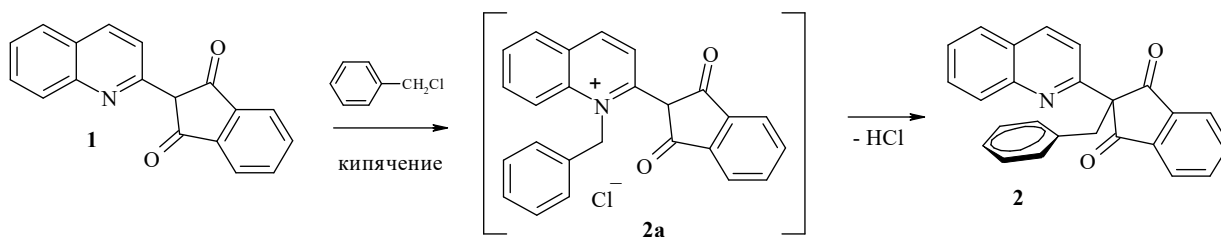
В обзоре О.Я. Нейланда и Я.Я. Каценса [18] достаточно подробно описаны химические свойства различных фталонов. Показано, что эти соединения чаще всего не ацилируются, окисляются разбавленной азотной кислотой с образованием фталевых кислот, реагируют с концентрированной азотной кислотой с образованием 2-нитрозамещенных (рис. 7, X = NO₂); при действии брома чаще всего образуют бесцветные 2-бромпроизводные (рис. 7, X = Br), а при действии SOCl₂ — бесцветные 2-хлорпроизводные фталонов (рис. 7, X = Cl). Алкилирование хинофталонов приводит, главным образом, к получению N-алкилхинофталонов.



R = 2-пиридил, 2-хинолил и др.
X = NO₂, Br, Cl, -CH₂Ph

Рис. 7. Общая формула продуктов реакций

Найдено, что в случае длительного кипячения хинофталона **1** с бензилхлоридом в среде нитробензола, был получен 2-бензилхинофталон **2**, образование которого, скорее всего, происходит через предварительное получение соли N-замещенного хинофталона **2a** (схема 2).

Схема 2. С-бензилирование хинофталона **1**: получение хинофталона **2**

Многие из полученных в настоящее время хинофталонов обладают сольватохромными свойствами и восприимчивы к изменению pH среды. В ряде исследований показано, что хинофталоны обладают отрицательным сольватохромизмом, то есть их максимумы поглощения претерпевают гипсохромное смещение при увеличении полярности растворителя [18, 19, 27, 28].

Впервые «классический» хинофталон **1** был синтезирован Якобсоном в 1882 г. взаимодействием хинальдинасфталевым ангидридом в присутствии хлорида цинка (схема 3) [29, 30].

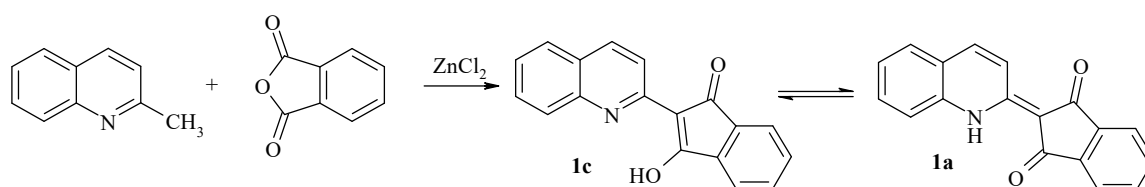


Схема 3. Пример хинофталонового синтеза

Считается, что фталоновая реакция начинается с атаки одной из карбонильных групп ангидрида, активированной взаимодействием с хлоридом цинка, на метильную группу 2-метилхинолина, далее происходит стадия при-

Этот процесс чаще всего называют «хинофталоновым синтезом» или «фталоновой реакцией». Метод, состоящий в конденсации фталевого ангидрида с метильными группами, входящими в состав электронодефицитных азаетероциклов (пиридинов, хинолинов, хиноксалинов и др.) под действием кислот Льюиса (чаще всего – хлорида цинка), остается основным методом синтеза фталоновых красителей. Условиями его выполнения чаще всего является сплавление реагентов при 200–220⁰С либо их нагревание в высококипящем инертном растворителе, например, в *o*-дихлорбензоле.

соединения и последующее образование изохинофталонона **1a**, пятичленный цикл которого раскрывается в условиях реакции и затем снова замыкается в новый более устойчивый цикл соединения **1** (схема 4).

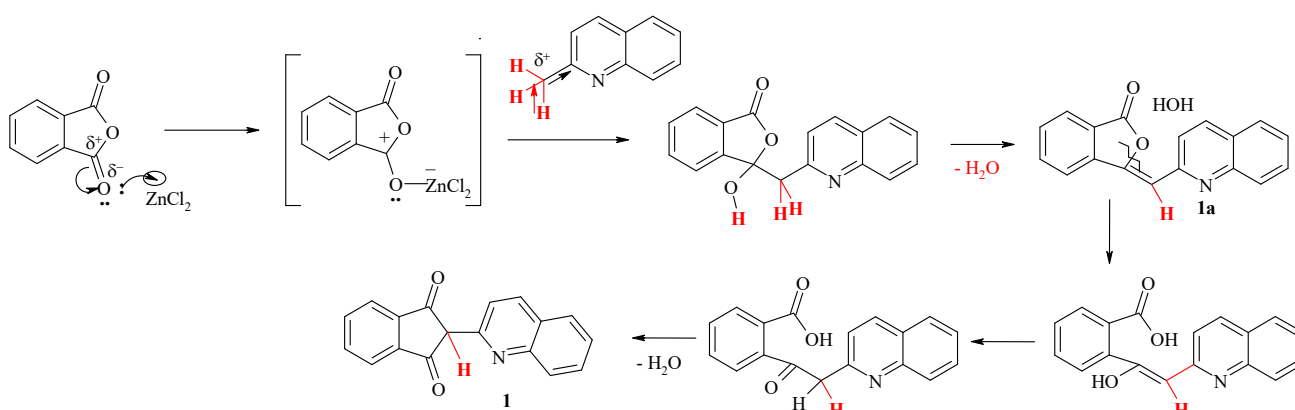


Схема 4. Предположительный механизм образования хинофталонона **1** [31]

Замещенные хинофталоновые красители широко представлены в патентной литературе, начиная с первой половины XIX века (например [32,33]), и в настоящее время патенты ос-

таются основным источником информации об этих соединениях. На странице поисковой системы GooglePatents в разделе C09 (Organic dyes or closely-related compounds for producing dyes;

Mordants; Lakes) [34] представлены web-адреса 233 патентов, касающихся синтеза, свойств и использования хинофталоновых красителей (МПК – C09B 25, Quinophthalones).

Так, в патенте [35] описан синтез хинофталоновых красителей, структуры некоторых из них представлены на схеме 5 (соединения **5,6**); патент содержит описание методик, использованных для получения исходных соединений – замещенных хинальдинов, в частности, 5-хлор-8-(*n*-хлорфенил)хинальдина **4** и 8-фенилхинальдина **3**, для чего была использована реакция соответствующих *o*-аминодифенилов с кротоновым альдегидом в среде нитробензола.

Как видно из схемы 5, целевые хинофталоны **5** и **6** получены нагреванием синтезированных замещенных хинальдинов **3,4** с фталевым

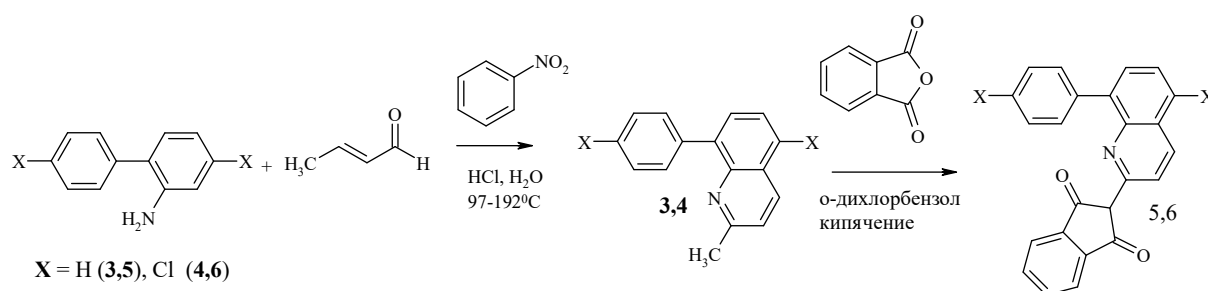


Схема 5. Получение фенилхинальдинов **3, 4** и хинофталонов **5, 6**

Несколько иной способ получения сульфированного хинофталона **7**, более известного как хинолиновый желтый WS/SS (Acid Yellow 3 или E104), и его аналогов описан в патенте [36]. В отличие от привычного порядка, состоящего первоначально из выполнения хинофталонного синтеза и последующего сульфирования полученных продуктов, в этом случае хинофталонный желтый **7** синтезирован конденсацией предварительно синтезированной натриевой соли 2-метил-6-хинолинсульфоновой кислоты с фталевым ангидридом в среде ДМФА, исполь-

ангидридом в среде *o*-дихлорбензола в отсутствии хлорида цинка. Хинофталоны **5** и **6** представляют собой желто-оранжевые вещества, хорошо растворимые в спирте и обладающие хорошими красящими свойствами. Так как для успешного процесса крашения наиболее удобны водорастворимые красители, авторами патента [35] выполнено сульфирование полученных хинофталонов последовательным действием концентрированной серной кислоты при 30–33°C и 35 % олеума при 40°C. Окончание сульфирования определялось по растворимости реакционной массы в воде (3 капли реакционной массы должны раствориться в 10 каплях воды). Продукты реакции выделяли в виде их натриевых солей, их структура в тексте патента не приводится.

зуемого и в качестве растворителя, и в качестве промотора, при нагревании реакционной массы в температурном интервале 160–200°C (схема 6). Этим же методом получен хинофталон **8**.

Полученные этим методом красители обладают ярким зелено-желтым цветом и пригодны для окрашивания целлюлозы, в частности, бумаги в водной среде при pH ~ 4–6.

В патенте [37] представлен способ получения хинофталонов, в частности, хинофталона желтого (D & C Yellow 11), то есть классического хинофталона **1**, состоящий в конденсации

хинальдина с молярным избытком фталевой кислоты или фталевого ангидрида, причем кислота или ангидрид используются и в качестве реагента, и в качестве реакционной среды. Ав-

торами патента показано, что фталевая кислота и фталевый ангидрид могут применяться вместе: один в качестве среды реакции, другой – в качестве реагента.

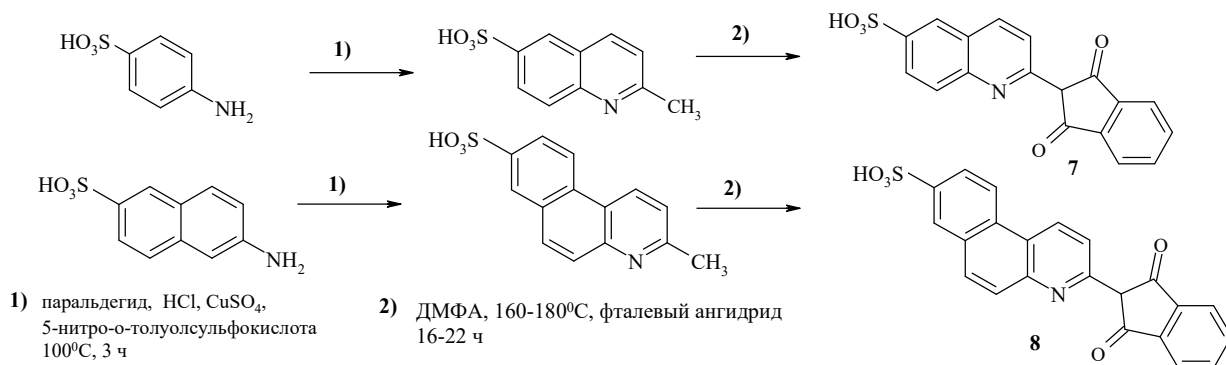


Схема 6. Синтез хинофталонов группы 7 и 8

В работе [38] описано получение аналогов хинофталонов – фталидов 9–11, исходными для которых служили замещенный или незамещенный фталевый ангидрид и бензотиазол, содержащий во втором положении активированную метиленовую группу (схема 7). Фталены груп-

пы 9 и группы 10 синтезированы в присутствии ацетата калия как катализатора с выходом 60–70%. Нагреванием компонентов в избытке триэтиламина и пиридина в течение 3 ч получены 1,3-индандионы группы 11 с выходом 75–85%.

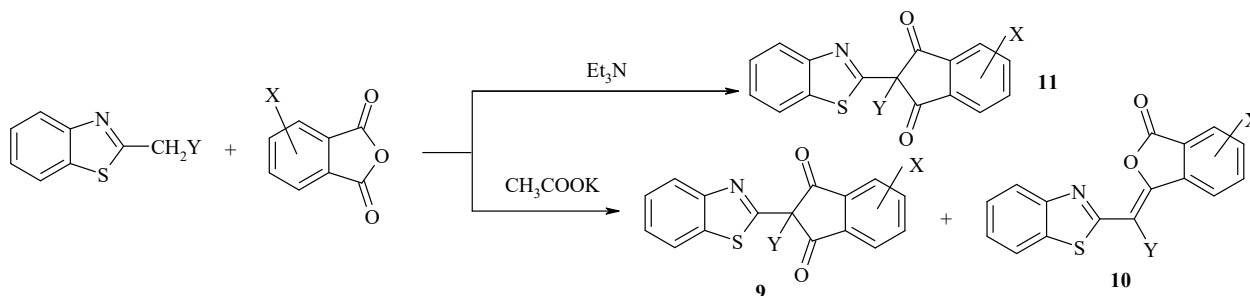


Схема 7. Получение красителей 9–11 (Y = H, CN; X = H, NO₂) [38]

Соединения 9–11 окрашены в желтый или красный цвета, плохо растворимы в обычных органических растворителях, хорошо растворимы в ДМФА, ДМСО и нитробензоле. Авторами работы показано, что полученные соеди-

нения также, как и классический хинофталон желтый могут существовать в виде нескольких таутомерных структур, представленных на рис. 8.

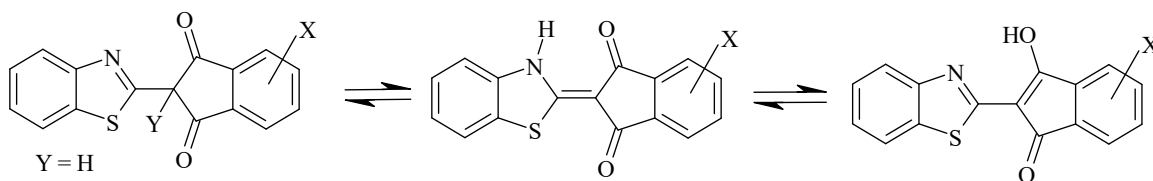


Рис. 8. Таутомерные структуры хинофталоновых красителей группы 9

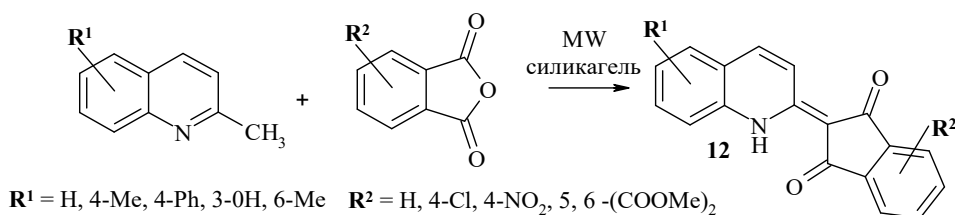


Схема 8.

Н. Loghmani-Khouzani *et al.* [39] предложили ускоренный способ получения замещенных хинофталоновых красителей группы **12** конденсацией замещенных фталевых ангидридов и замещенных хинальдинов без использования растворителя под действием микроволнового излучения и катализатора. В качестве катализаторов были использованы окись алюминия, монтмориллонит K10 Clay, силикагель. Выходы красителей, полученных при использовании силикагеля в качестве катализатора, оказались очень высокими и составили 80–97% (схема 8, табл. 1). Sh. D. Khalili *et al.* [40] предложили получать хинофталоны конденсацией фталевого ангидрида с хинальдином в присутствии кислот Льюиса, отличающихся от хлорида цинка (схема 9, табл. 2). В случае использования эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора авторы не использовали растворитель, а кипятили в условиях кипения $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$ (125–127°C). В таблицах 2–4 приведены выходы целевых продуктов этой конденсации в зависимо-

сти от природы использованной кислоты Льюиса и длительности реакции (табл. 2), в зависимости от количества введенной в реакцию кислоты Льюиса (табл. 3) и от природы заместителей в «хинальдиновой» (R^1) и «ангидридной» (R^2) частях получаемого красителя (табл. 4).

Таблица 1

Выход хинофталона **12** ($R^1=R^2=\text{H}$)

Выход хинофталона	Время, мин	Катализатор
15	8	без катализа
35	5	Al_2O_3
30	5	K-10 Clay
97	2	силикагель

Таблица 2

Влияние природы катализатора на выход хинофталона **12** ($R^1 = R^2 = \text{H}$)

Катализатор	Время, мин	Выход, %
$\text{BCl}_3/\text{TГФ}$	12	30
$\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$	12	70
ZrCl_4	20	25
SnCl_4	15	50
AlCl_3	20	25

Таблица 3

Влияние концентрации катализатора на выход хинофталона **12** ($R^1 = R^2 = \text{H}$)

BF_3 , ммоль	0,0	0,05	0,07	0,09	0,1	0,2	0,3	0,4
Выход, %	0	25	47	70	85	91	91	91

В результате исследования было выявлено, что с наиболее высоким выходом был получен незамещенный классический хинофталон **1** при использовании эфирата трехфтористого бора и как катализатора, и как растворителя в количе-

стве 0,2–0,4% в пересчете на BF_3 . Введение в структуру ангидрида такого сильного электроноакцепторного заместителя как нитрогруппа, приводило к понижению выходов целевых хинофталонов.

Таблица 4

Влияние заместителей на выход продукта реакции (кипячение, 200°C, $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$)

R ¹	R ²	Время, мин.	Выход, %
H	H	14	91
H	4-Cl	13	79
H	4-Br	13	68
H	3-NO ₂	15	64
H	4-NO ₂	17	66
6-CH ₃	H	15	76
6-CH ₃	4-Cl	13	70
6-CH ₃	4-Br	15	67
6-CH ₃	3-NO ₂	14	61
6-CH ₃	4-NO ₂	15	54

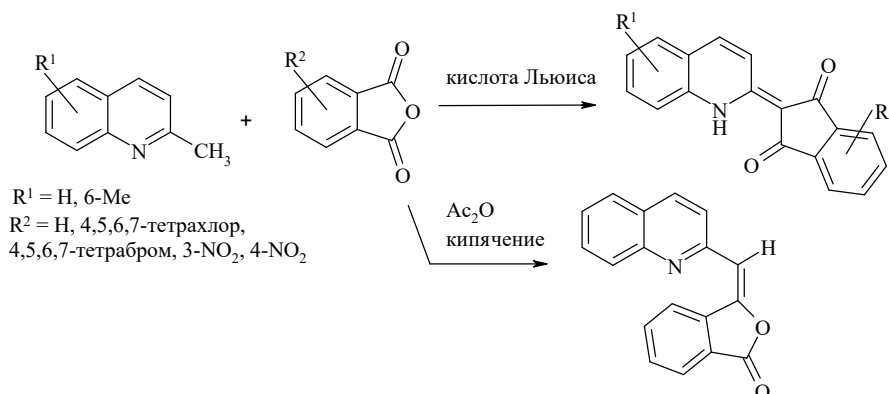
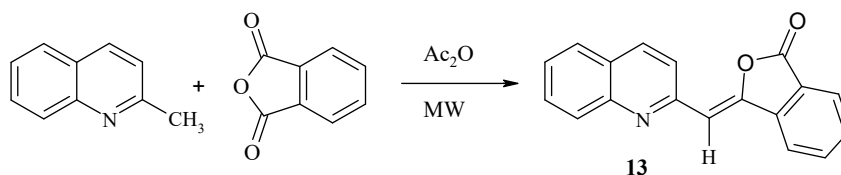


Схема 9

S. Sangher *et al.* разработали метод синтеза бетаиновых красителей с использованием солей хинолиния и разнообразных 1,3-дикарбонил-содержащих соединений, в частности и циклического строения (рис. 9, схема 11) [42]. Для выполнения такой конденсации использовалось

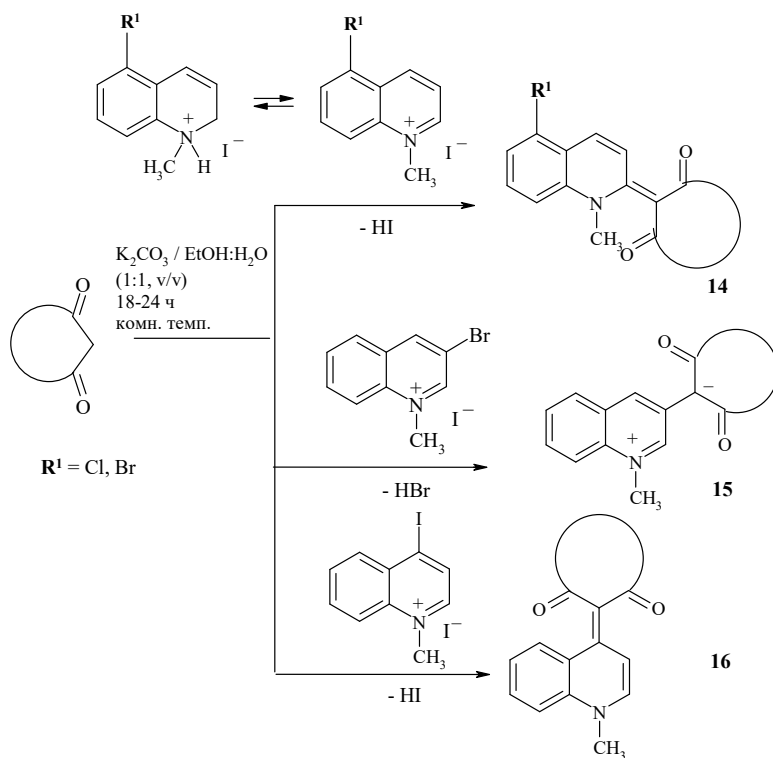
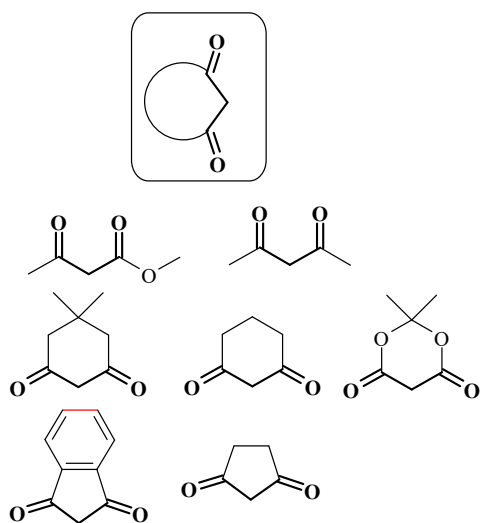
Схема 10. Получение изобензофуранона **13** [41]

C³-замещенные производные хинолиния **15**, являющиеся структурными изомерами хинофталонов, представляют собой бетаиновые красители (рис.10), некоторые из которых обладают сольватохромными свойствами, а также чув-

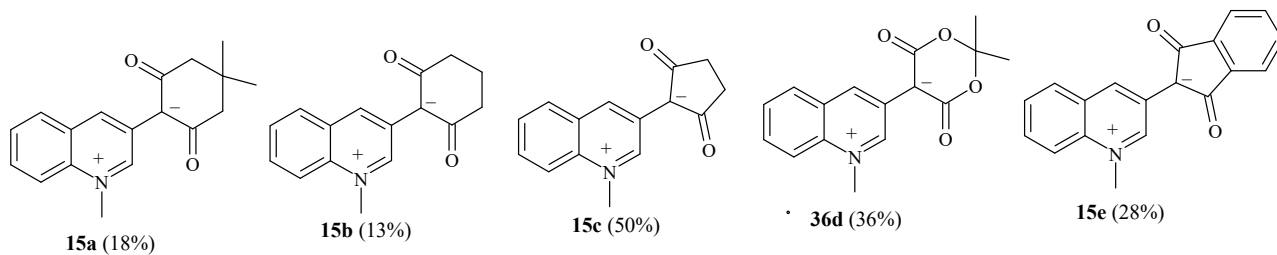
J. Safari *et al.* [41] подтвердили ранее ими же обнаруженный факт, состоящий в том, что при использовании уксусного ангидрида как реагента для связывания воды (десиканта) в условиях микроволнового излучения фталоновая конденсация завершается образованием соединения **13**, чаще называемого изобензофураноном или изохинофталоном, с выходом 85% (схема 10). В качестве десикантов авторами были испробованы CaCl_2 (б/в), P_2O_5 , Na_2SO_4 (б/в), As_2O , CaCO_3 (б/в), выходы соединения **13** соответственно составили 10, 15, 30, 85, 0 %.

перемешивание реагентов в водно-спиртовой среде при комнатной температуре в присутствии основного катализатора (карбонат калия). Синтезированные бетаины **14** и **16** можно рассматривать как аналоги хинофталонов.

ствительны к изменению pH среды; кроме того, эти соединения чувствительны к содержанию воды и частично растворимы в ней за счет наличия их структурной кристаллической решетки.

Схема 11. Получение бетаиновых красителей **14-16**[42]Рис.9. Исходные β -дикетоны для синтеза красителей

Бетаиновый краситель **15c** относится к группе ацидохромных красителей; водные растворы этого соединения бесцветны в кислых условиях, но при $\text{pH} \geq 7$ цвет растворов становился желтым. Предполагаемые структуры, участвующие в этой равновесной системе, показаны на рис. 11. Подобное равновесие наблюдалось для солей **15a** и **15b**, но не было обнаружено для растворов фталона **15e**, что, вероятно, объясняется делокализацией электронов в ароматическом кольце 1,3-индандионового фрагмента.

Рис. 11. Структура бетаиновых красителей **15 a-e**

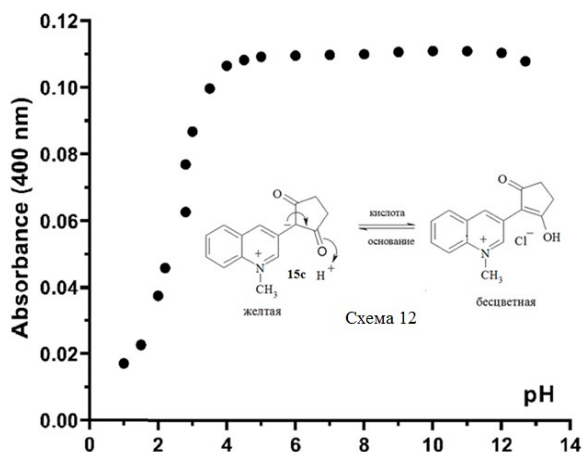


Рис. 11. Изменение интенсивности поглощения **15c** в зависимости от pH среды ($\lambda=400$ нм)

Краситель **15c** проявлял сольватохромные свойства, при этом цвет растворов изменялся от желтого до красно-оранжевого. Оптические характеристики красителей **15a–c**, полученные

для растворов этих соединений в разных растворителях, приведены в табл.5. Внешний вид спектров поглощения красителя **15c** показан на рис. 12 (в зависимости от pH раствора) и на рис. 13 (в зависимости от природы растворителя). Исследование, выполненное авторами, показало, что этим красителям не свойственна флуоресценция

Таблица 5

Значения максимумов поглощения (λ_{\max}) и коэффициентов молярного поглощения (ϵ) соединений **15a–c**, **15e** в разных растворителях

	MeOH	MeCN	CHCl ₃
15a	429 (2818)	474 (3715)	477 (2818)
15c	426.5 (2398)	426 (3090)	465(2511)
15b	426 (3981)	468 (4897)	477 (4266)
15e	426 (7413)	484 (7413)	506 (6025)

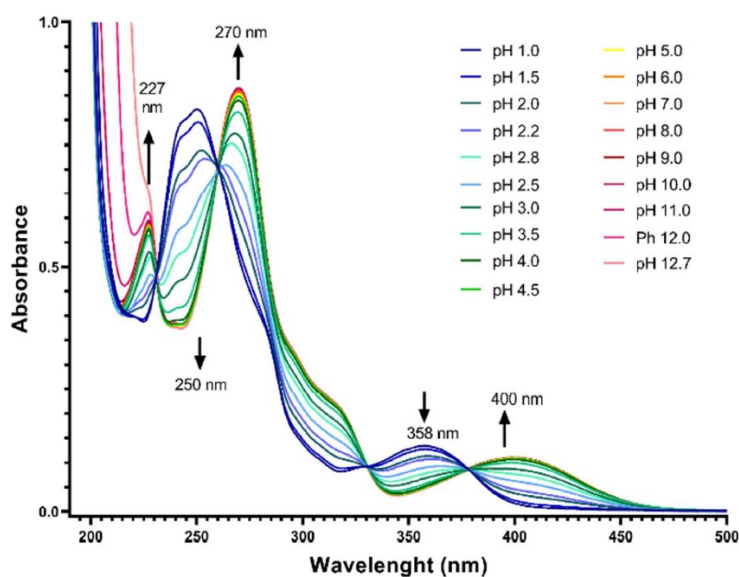


Рис. 12. УФ-vis спектры поглощения соединения **15c** в зависимости от pH среды

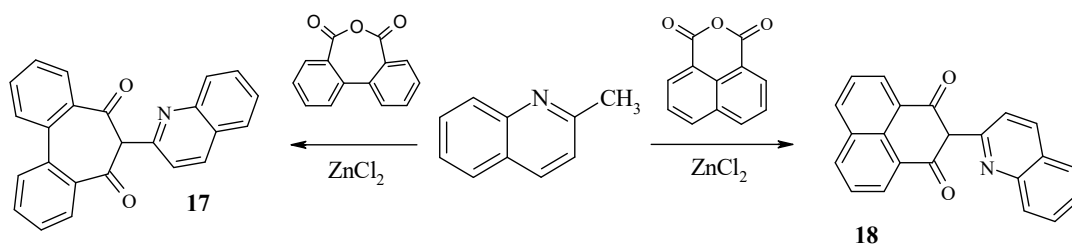


Схема 13. Синтез хинофталонов **17** и **18**

Известно, что разнообразно замещенные диимиды перилентетракарбоновой кислоты

(PDIs) интенсивно исследуются как перспективные фотоактивные материалы, которые мо-

гут быть использованы в различных областях органической электроники, что связано с их исключительной термической и фотохимической устойчивостью, высокими квантовыми выходами и, часто, нелинейно оптическими свойствами.

Нафталевый и дифеновый ангидриды были использованы авторами работы [43] в хинофталоновом синтезе; при этом были получены хинофталоновые красители **17**, **18** (схема 13). При сплавлении со щелочами образовывались кубовые красители фиолетового цвета, пригодные для окрашивания. После сульфирования соединения **17** и **18** переходили в субстантивные красители, являющиеся аналогами хинолинового желтого. Модификация структуры PDIs может быть выполнена как введением заместителей в ароматические циклы, так и внедрением заместителей к атому азота; появление таких заместителей увеличивает растворимость PDIs в

обычных органических растворителях, а также влияет на характер упаковки этих соединений в твердом состоянии. J. Feng *et al.* [44], используя в качестве исходных соединений N-n-бутиламид моноангирида-1,6,7,12-тетра(4-трет.-бутилфениокси)перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты **19** и диангидрид 1,6,7,12-тетра(4-трет.-бутилфениокси)перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты **20**, синтезировали очень близкие по структуре соединения **21** и **22** (схема 14), которые далее были использованы для получения флуоресцентных комплексов с эфиром трехфтористого бора **23** и **24**. Катализатором конденсации ангидридов **19** и **20** с 2-хинальдином служил хлорид цинка, предварительно высушенный с помощью SOCl_2 . Фотофизические свойства полученных красителей **21–24** показаны в табл. 6. Комплексообразование PDIs **21** и **22** с фиратом трехфтористого бора выполнено в среде сухого толуола при 80°C .

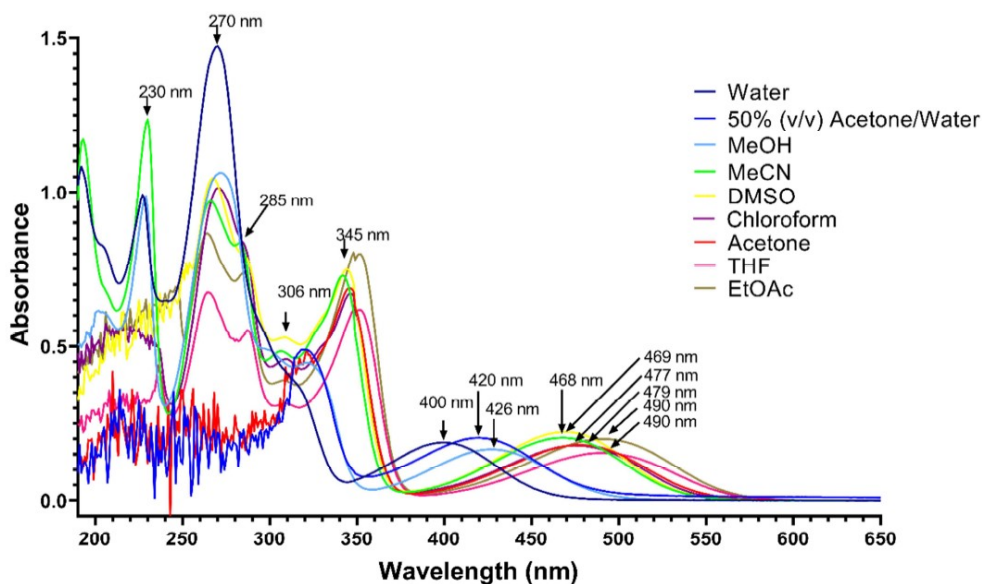


Рис.13. Вид УФ-спектров поглощения хинофталона **15c** (0,01 мг/мл) в различных растворителях

Хинофталоны **23** и **24** являются значительно более сильными акцепторами электронов по сравнению с родственными соединениями, например, с N,N'-дибутилдиимидом 1,6,7,12-

тетра(4-трет.-бутилфениокси)перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты **25** (рис.14), и поэтому могут рассматриваться как потенциальные органические полупроводники n-типа.

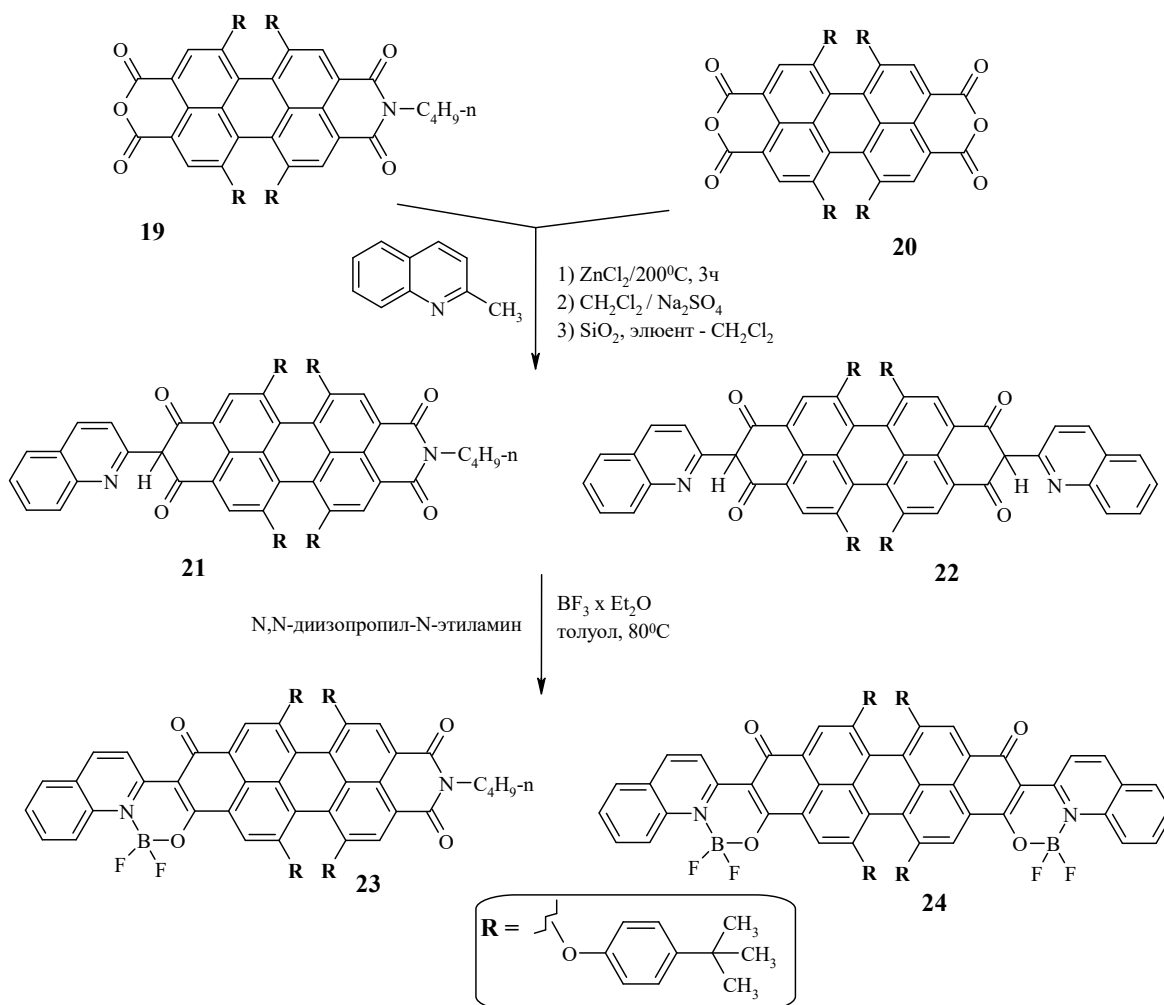


Схема 14. Синтез хинофталонов **21** и **22** и продуктов их комплексообразования $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ **23** и **24**

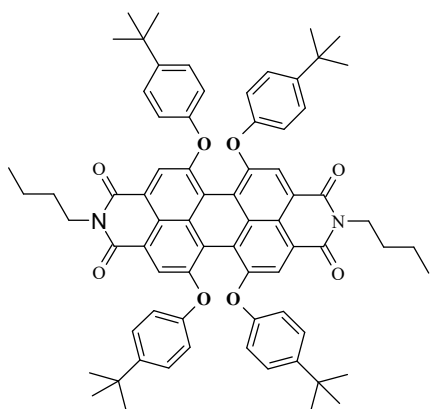


Рис. 14. Соединение сравнения **25**

Показано, что хинофталоны, полученные из замещенных или незамещенных хинальдинов и тетрагалоген замещенных фталевых ангидридов, обладают ярким желтым цветом, который

очень устойчив по отношению к воздействию света, но, как выяснилось, не устойчив по отношению к действию растворителей ароматического ряда.

Таблица 6

Фотофизические свойства хинофталонов **21–24**

	23	24	21	22	25*
λ_{abs} , нм	616	650	582	588	576
λ_{em} , нм	656	689	620	632	607
Φ_f , % – квантовый выход					
Толуол	53,6	35,0	56,8	55,1	100
ТГФ	47,1	34,2	46,4	44,6	100
CH_2Cl_2	50,0	34,7	66,2	58,8	100
τ , нс – длительность флуоресценции					
Толуол	5,01	4,42	3,52	3,37	6,40
ТГФ	4,97	4,41	3,46	3,33	6,97
CH_2Cl_2	5,45	4,77	4,29	3,89	6,85

Авторы работы «Study on quinophthalone pigments» [45] попытались повысить стойкость к органическим растворителям за счет димеризации молекул хинофталона, для чего была использована конденсация тетрагалогенфталевых ангидридов с 6,6'-бихинальдинами, которые были получены из бензидинов и кротонового альдегида с использованием синтеза Дёбнера-Миллера (схема 15). Получено двенадцать новых бисхинофталоновых пигментов ряда **26**.

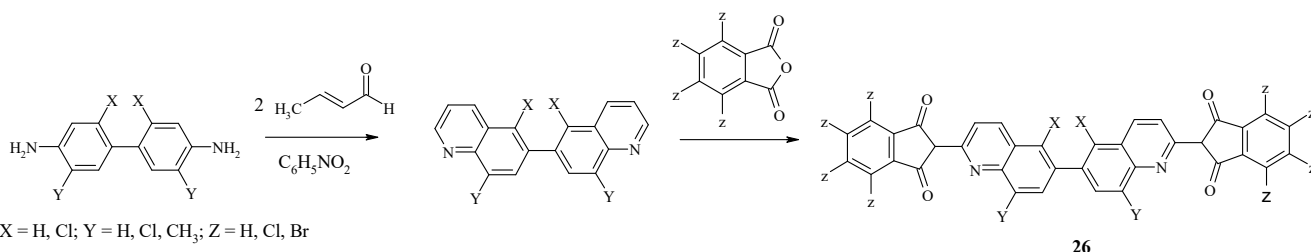


Схема 15. Общая схема получения бисхинофталонов ряда **26**

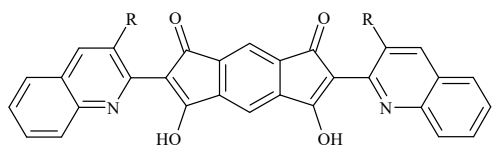
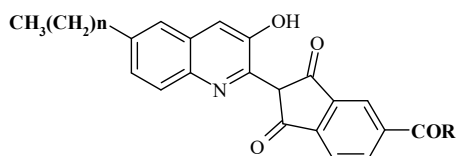


Рис. 15. Общая формула пигментов ряда **27**

Одним из применений хинофталоновых красителей является окрашивание жидкокристаллических веществ и органических полимерных материалов; для этих целей была разработана и запатентована структура хинофталоновых красителей группы **28**, структурная формула которых показана на рис. 16 [47].



28: R = -OAlk, -NHAlk, -OAr, n = 1 - 8

Рис. 17. Общая формула красителей ряда **28**

Основным недостатком соединений группы **28** является их недостаточная растворимость, как результат – наблюдается плохая совмести-

Описаны хинофталоновые красители ряда **27**, «обратные» хинофталонам ряда **26** (рис. 15) [46]. В этом случае в качестве терминальных фрагментов в молекулу красителя встроены остатки 2-метилхинолина, а центральным ядром служит остаток ангидрида пиромеллитовой кислоты. Красители этого ряда обладают красным или оранжевым цветом; на их основе были получены глазирующие (лакирующие) реагенты.

мость этих красителей с жидкокристаллическими веществами, что приводит к невозможности в достаточной мере прокрасить окрашиваемый материал, и создаваемая с использованием раствора этого красителя покрывающая пленка «краситель – органический полимер» не может обладать необходимой оптической плотностью. В связи с этим авторами была поставлена задача синтезировать такие красители, которые обладали бы высокой растворимостью в жидкокристаллическом веществе. В результате синтезирована и описана большая группа красителей **29**, относящихся к этому ряду, которые содержат заместители одновременно как в бензольном кольце фталового ангидрида, так и бензольном и/или пиридиновом циклах хинолина [47, 48]. Общие формулы этих соединений показаны на рис.17 (R₁ = H, Me, Et, n-Pr, iso-Pr, n-Bu, iso-Bu, sec-Bu, tert-Bu, n-Pe, n-Hex, n-Hp, n-Ос, cyclohexyl, cyclopentyl; гетероциклические фрагменты; R₂ = H, Hal, AlkO-, AlkS-,

ArS; Alk = Me, Et, n-Pr, iso-Pr, n-Bu, iso-Bu, sec-Bu, tert-Bu, n-Pe, n-Hex; Ar – замещенный фенил; R_3 и R_4 = N-замещенные амидные группы, заместители – алкильные группы C_2 – C_{18} , пара-замещенные бензольные циклы).

Хинофталоны, содержащие *сimm.*-триазиновый цикл на конце N-замещенной амидной группы (**29a-c**), были разработаны специально для создания красителей, с помо-

щью которых можно окрашивать натуральные целлюлозные волокна (хлопок и пенька), а также смеси натуральных целлюлозных и синтетических полиэфирных волокон (ацетатный шелк, медно-аммиачный шелк); иногда между амидным атомом азота и бензольным кольцом фенокси- и фенилтио-групп может находиться алифатическая цепочка длиной до четырех атомов углерода (**29 c**) [48].

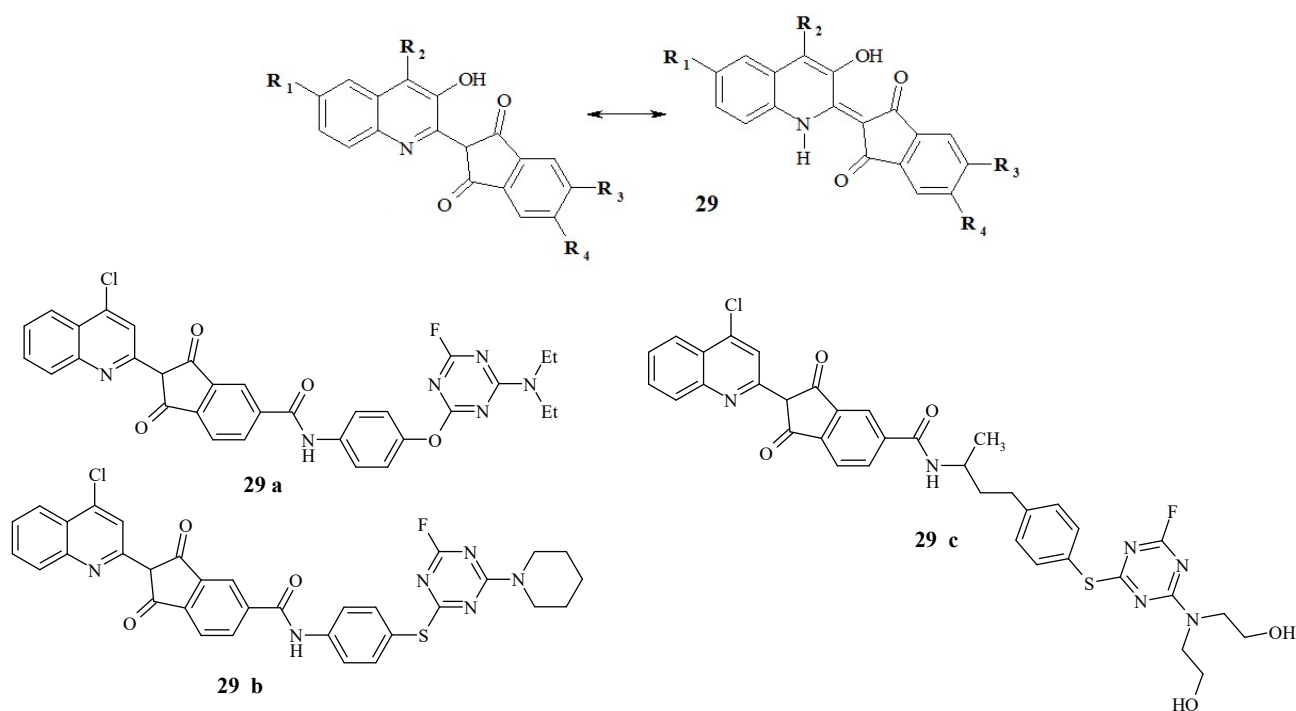


Рис. 17. Общая структура хинофталонов группы **29**, содержащих OH-группу при C^3 атоме хинолинового цикла и примеры синтезированных красителей [47, 48]

Авторы работы [47] утверждают, что красители группы **29**, например, **B**, **C**, **F**, **G** и **H** (схемы 16 и 17), синтезированные с использованием синтетических подходов, показанных на этих схемах, могут быть использованы при окрашивании жидкокристаллических веществ, находящихся в полимерной пленке. Для проверки были использованы такие полимеры, как полистирол (PS), АБС-пластик (ABS), полиметилметакрилат (PMMA), поликарбонат (PC), поливинилхлорид (PVC), полиэтилентерефта-

лат (PET) и волокно нейлон-6. Весовое количество добавленного красителя составляло 0,01–10%.

Большую группу хинофталоновых красителей составляют соединения, содержащие заместитель при 8-м атоме углерода хинолинового цикла, причем этот заместитель чаще всего является циклическим имидом соответствующих ди- и тетракарбоновых ароматических кислот (группа красителей **30**) [49]. На рис. 18 показана общая формула таких красителей,

приведены примеры и ссылки на литературные источники [49–57], в которых была опубликована подробная информация о конкретных методах получения и свойствах этих хинофталонов, а также описаны области их возможного

применения. Авторы указывают, что такие хинофталоновые красители устойчивы к воздействию света, влаги, а также термостабильны. Один из таких красителей носит название С.І. Pigment Yellow 138 (**31**) (схема 18) [49, 50].

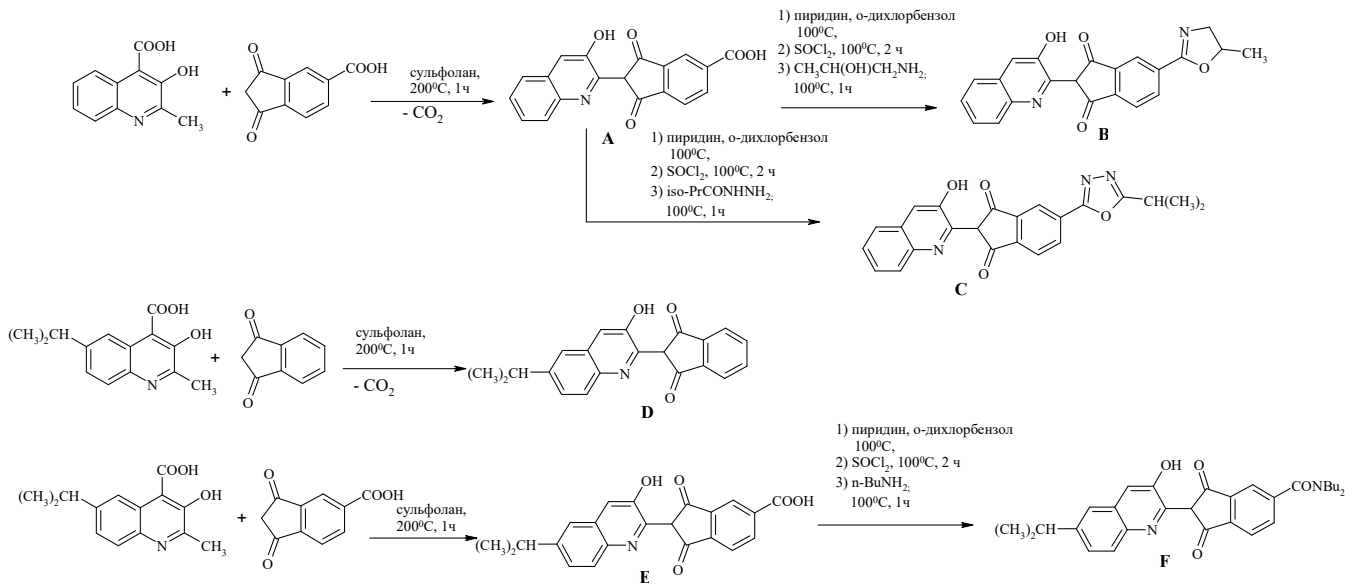


Схема 16. Схема синтеза красителей группы **29a - D, C, D, F**

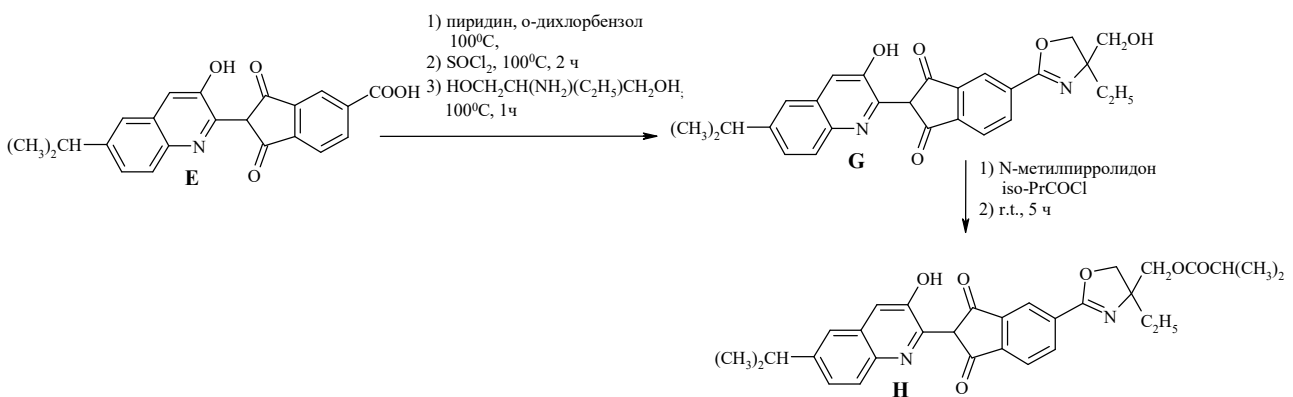


Схема 17. Схема синтеза красителей группы **29b - G, H**

В работе [50] описана молекулярная структура и кристаллическая упаковка (рис. 19) хинофталонона **35**, очищенного перекристаллизацией из толуола (рис. 20). В этом случае соединение существует в форме **35a** и обладает неплоским строением; плоскости фрагментов 2-(инден-2-ил)хинолина и изоиндолина повернуты вокруг связи C⁸-C²¹. Диэдральные углы между тремя плоскими частями составили 4,2 и 64,4°. Фрагменты 2-(инден-2-

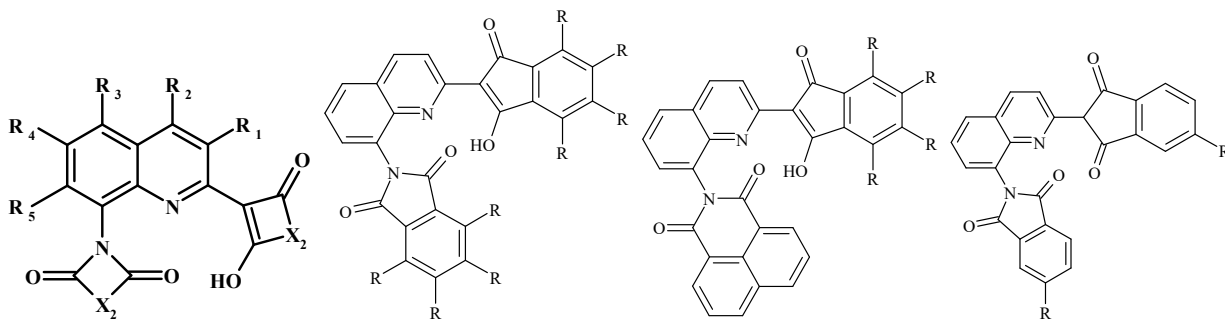
ил)хинолина уложены в стопки относительно друг друга. Между изоиндолиновыми фрагментами находятся молекулы растворителя.

На схеме 19 представлен синтез хинофталоновых красителей (пигментов) **QP1-QP4**, относящихся к группе красителей **35**.

Процесс выполняется в две стадии. Первоначально выполняется имидизация аминогруппы, для чего смешивают 1 экв. соответствующую

щего ангидрида с 1 экв. 8-аминохинолина, затем реакционную массу нагревают в течение 4 ч при 220⁰С в среде трихлорбензола, после чего в реакционную массу добавляют еще 1 экв. соответствующего ангидрида вместе с безводным хлоридом цинка и нагревают еще

5 ч. Выходы составили 52% (**QP1**, ярко-оранжевое твердое вещество), 40% (**QP2**, желтое твердое вещество), 55% (**QP3**, ярко-оранжевое твердое вещество), 51% (**QP4**, ярко-оранжевое твердое вещество); все пигменты тугоплавки, плавятся с разложением.



R₁, **R**₂, **R**₃, **R**₅ - H, Hal, C₁-C₄ алкильные группы; **R**₄ - -SO₃H, SO₃⁻, NR₆R₇R₈R₉; -SO₂NR₆R₇; -CH₂NR₆R₇; -CH₂R₁₀; -COOH; -COON⁺R₆R₇R₈R₉; -COOR₁₁; -COR₁₁; -NO₂; C₁-C₄ алкил; **R**₆**R**₇**R**₈**R**₉ - H, Hal, C₁-C₂₂ алкильные группы или C₂-C₂₂ алкенильные группы, чья цепочка может быть разорвана внедрением таких атомов / групп, как -O-

-S-; -NR₁₂-; -CO-; гидроксил, арил, галоген, 5-, 6- и 7-членные циклические заместители; **R**₁₀ - ; **R**₁₁ - алкил из группы заместителей R₆; C₁₂ - H или C₁-C₄ алкил; X₁, X₂ и X₃ - замещенный арилен; **R**₁₃ - C₁-C₃ алкил или фенил.

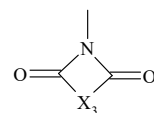


Рис. 19. Общая формула красителей группы **30** и примеры красителей этой серии [49–57]

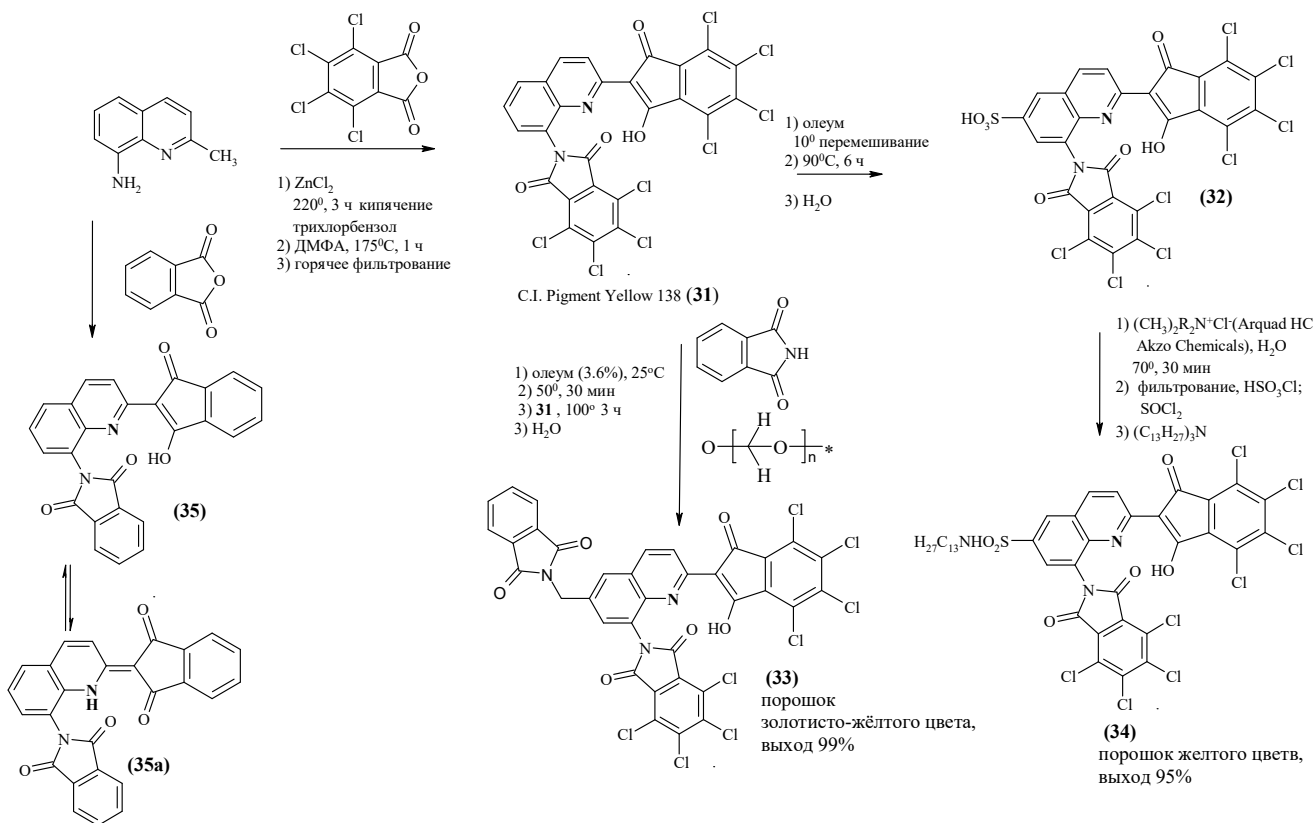


Схема 18. Схемы получения хинофталонов **31–35** [49,50]

Показано наличие водородной связи между атомом водорода хинолинового цикла и атомами кислорода карбонильных групп обоих ангидридных фрагментов (схема 19). Выполнено спектральное исследование полученных пигментов; УФ-спектры поглощения сняты для их

растворов в ацетате метилового эфира пропиленгликоля (PGMEA), показано, что во всех спектрах присутствует расщепленный максимум поглощения с длинами волн 426 нм и 452 нм (**PQ1**), 412 нм и 430 нм (**PQ2**), 430 нм и 456 нм (**PQ3**), 428 нм и 452 нм (**PQ4**).

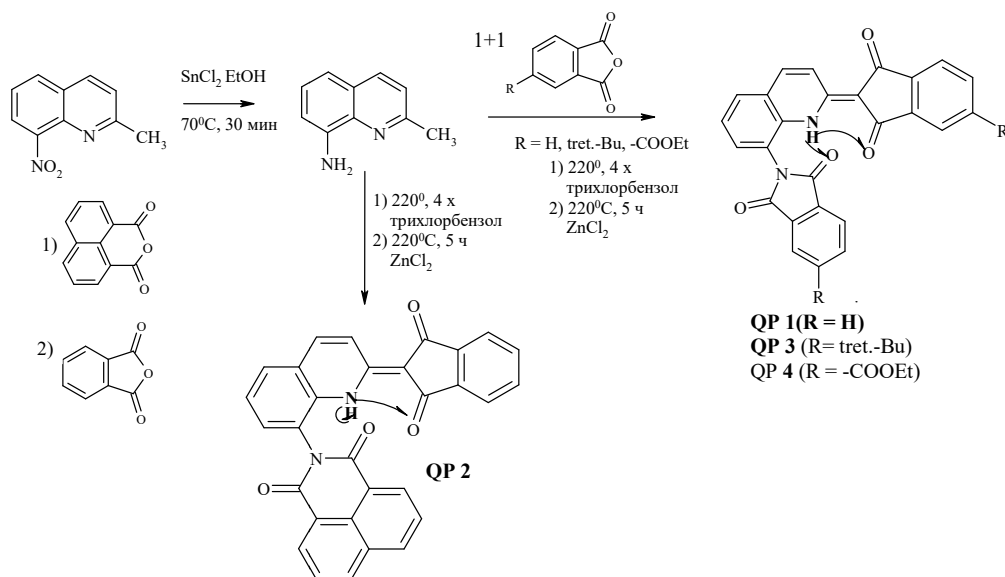


Схема 19. Получение хинофталонов **QP1–QP4** [57]

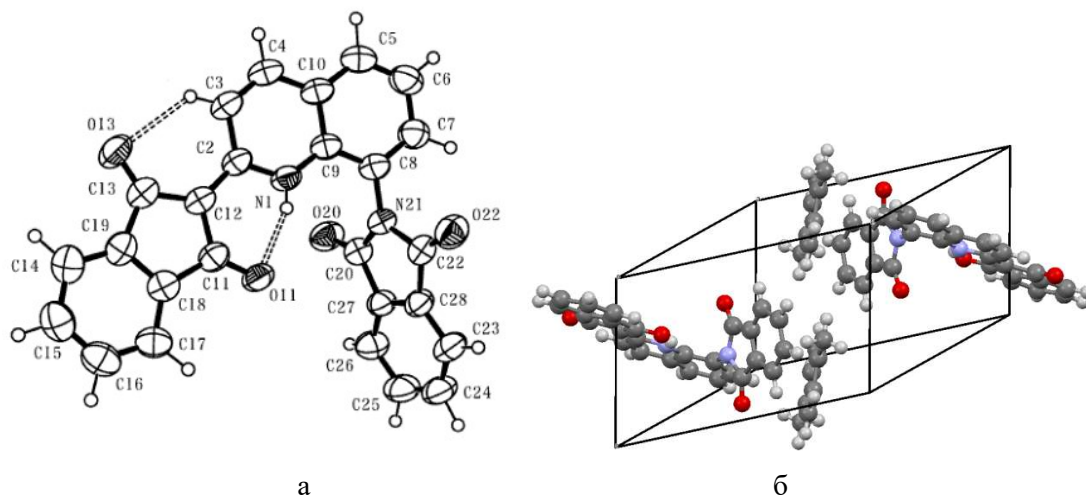


Рис. 20. Молекулярная структура в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью (а) и кристаллическая упаковка (б) соединения **35**

Хинофталоны **PQ3** и **PQ4** показали очень высокое значение молярного коэффициента поглощения - 34872 и 33545 л моль⁻¹см⁻¹. На основе синтезированных красителей были созданы цветные чернила, для чего раствор пигментов в PGMEA смешивали со связующим

веществом для акрила (LG Chemltd), затем наносили в виде тонкой пленки методом центрифугирования (MIDAS system SPIN 1200D) на прозрачные подложки и далее запекали 20 мин при 60°C, затем 10 мин при 90°C и 30 мин при 200°C. Все полученные образцы проверяли на

изменение цвета с помощью спектрофотометра ScincoColorMate, определяя соотношение Y_{\max}/Y_{\min} , где Y_{\max} – максимальная яркость,

Y_{\min} – минимальная яркость, используя ZoneTechcolorcontrasttester как инструмент для проверки цветового контраста.

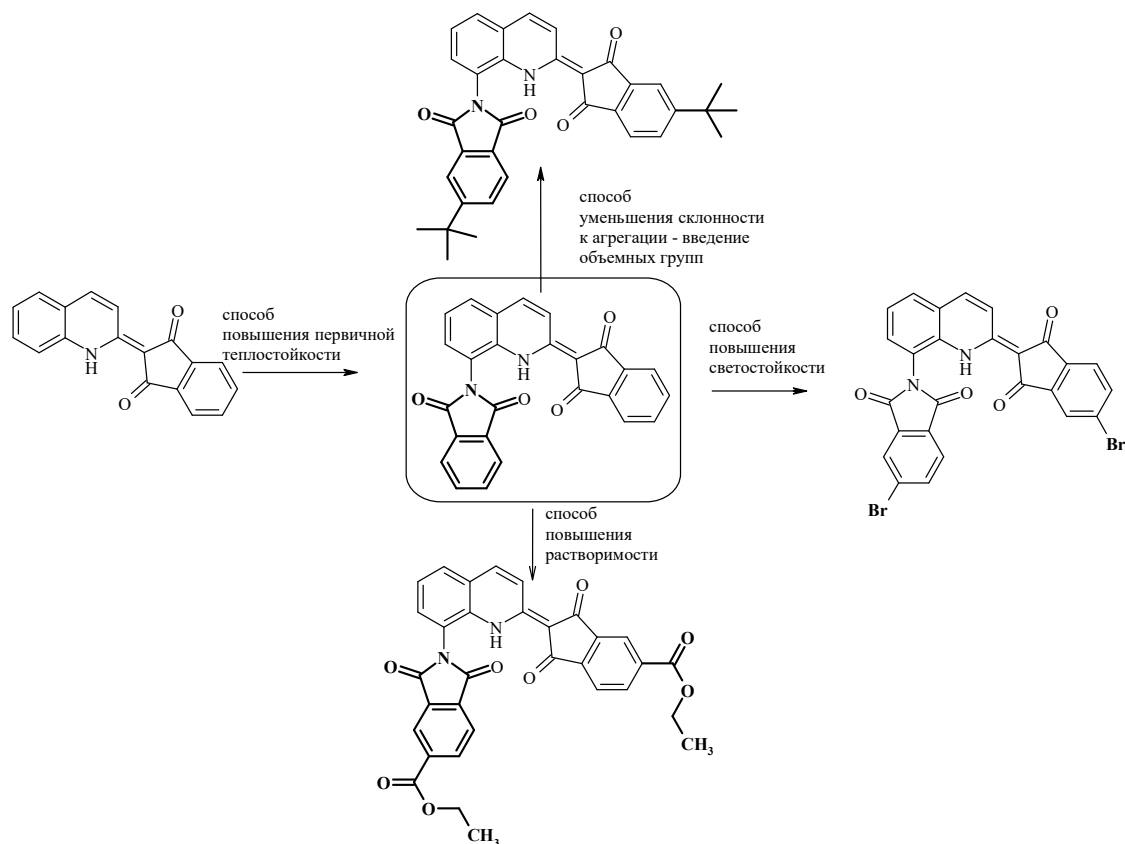


Рис. 22. Способы изменения структуры хинофталола

Конечной целью синтеза хинофталоновых красителей **PQ1–PQ4** являлось изучение влияния характера агрегации на свойства цветных ЖК-фильтров. Найдено, что эти красители пригодны в качестве красителей, компенсирующих желтый цвет. Показано, что их термическая устойчивость напрямую зависит от склонности молекул красителей к агрегации, что определяется структурой исследованных соединений. Коэффициенты пропускания цветных фильтров, созданные с использованием этих красителей, снижались по мере увеличения содержания красителя в цветных чернилах, и степень снижения была более значительной в случае красителей с более высокой склонностью к агрегации. Точно так же, когда цветные фильтры

многократно подвергались постобжигу, коэффициенты пропускания сильно снижались в случае красителей с более высокой тенденцией к агрегации. При измерении значений цветового различия до и после обжига, которые выражают термическую стабильность цветных фильтров, значения цветового различия у красителей с более высокой тенденцией к агрегации заметно увеличивались по мере повторения процессов обжига. Это также было связано с реагрегацией и миграцией молекул красителя при испарении растворителя. Авторы сделали вывод, что агрегация молекул красителей может быть основной причиной ухудшения оптических и термических свойств цветных фильтров, созданных на их основе красителей этой

группы. Этими же авторами получен патент, связанный с получением и исследованием соединений описанной выше группы с точки зрения возможности их применения как желтых красителей с высокой пропускной способностью для ЖК-дисплеев (LCD) [58]. Для синтеза

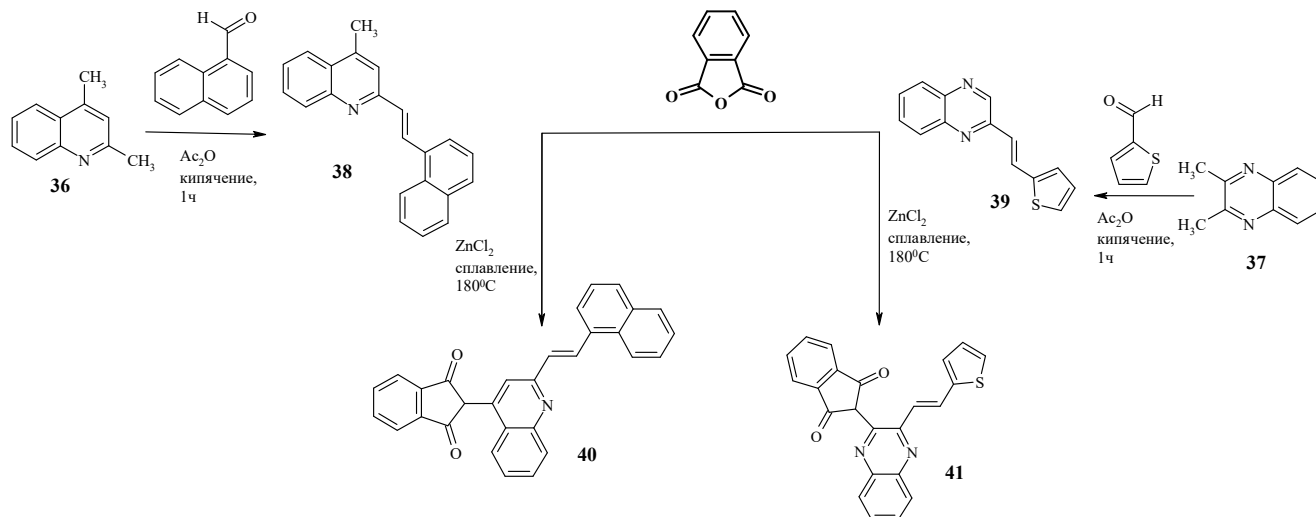


Схема 20

Синтезирована серия хинофталоновых красителей на основе 2,4-диметилхинолина **36** и 2,3-диметилхиноксалина **37** [59]. Конденсацией этих гетероциклов с 1-нафталинкарбальдегидом и 2-тиофенкарбальдегидом в уксусном ангидриде [60] получены несимметричные 4-метил-2-[2-(нафталин-1-ил)этенил]хинолин **38** и 2-метил-3-[2-(тиофен-2-ил)этенил]хиноксалин **39** (схема 20), синтезированные и описанные ранее [61]; структура стирена **38** подтверждена данными РСА (рис. 21) [61]. Далее выполнено сплавление соединений **38** и **39** с фталевым ангидридом в присутствии безводного хлорида цинка при 180°C. Получены соответственно красители **40** и **41** – твердые вещества ярко-оранжевого (**40**) и темно-красного (**41**) цветов, растворимые в ДМСО и ДМФА. Эти же соединения получены простым перетиранием компонентов в ступке.

использован подход, описанный в работе [57] (схема 19). На рис. 22 показан основной принцип введения заместителей в структуру хинофталонона, который авторы использовали, для придания синтезируемым красителям необходимых заранее заданных свойств.

Исследованы оптические свойства полученных красителей; на рис. 23 представлены УФ-спектры поглощения соединений **40** и **41**, на которых можно наблюдать гиперхромный эффект, проявляемый раствором соединения **40**. Спектры флуоресценции полученных красителей **40** и **41** показаны на рис. 24, на котором видно, что максимумы испускания соединения **41** претерпевают небольшое батохромное смещение по сравнению с максимумами испускания, найденными в спектре соединения **40**. В табл. 7 показаны оптические характеристики хинофталонов **40** и **41**. Стоит отметить, что соединение **40** в твердом состоянии демонстрирует ярко-оранжевое свечение при облучении УФ-лампой. Соединение **41** также обладает люминесценцией, но в растворе; так, его спиртовой раствор демонстрирует желто-зеленое свечение при облучении УФ-лампой.

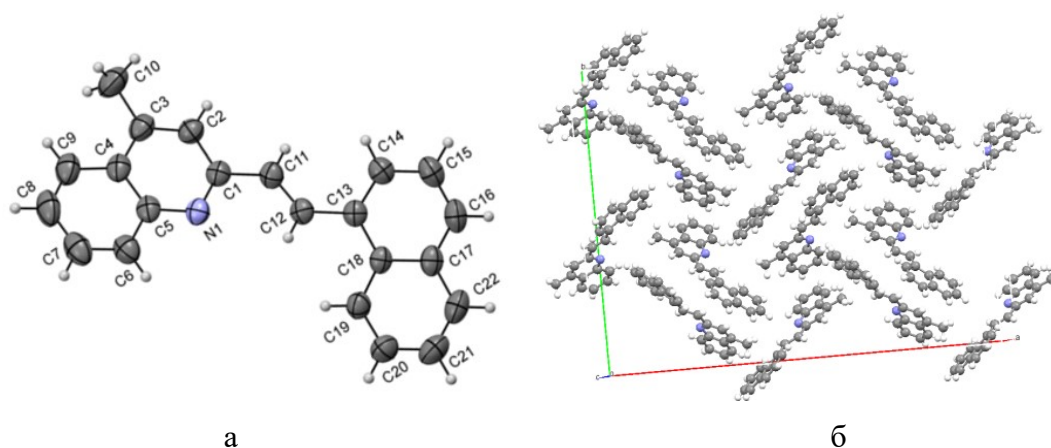
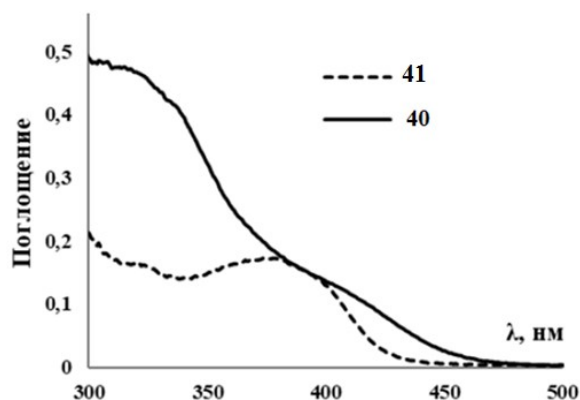
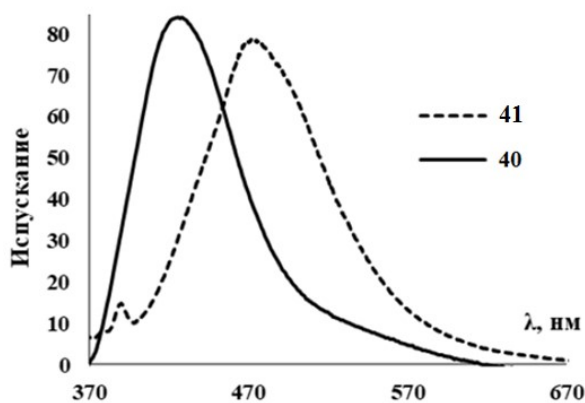


Рис. 21. Молекулярная структура соединения **38v** в представлении неводородных атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью (а) и его кристаллическая упаковка (б) [61]



а



б

Рис. 25. УФ-спектры (а) и спектры флуоресценции (б) хинофталонов **40** и **41** (CH_3CN , $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Заключение

Из представленного обзора видно, что замещенные хинофталоны обладают достаточно

широким спектром свойств, которые могут быть использованы в химии материалов и в промышленной химии. Однако их основным свойством, которое нашло широкое применение, является свойство быть пигментами и окрашивать разные типы материалов и поверхностей. Многие из хинофталонов производятся в промышленных масштабах, например, PY 138 (соединение **31**, C.I.Pigment Yellow 138), торговые названия которого меняются в зависимости от области дальнейшего использования – Paliotol Yellow D 0960 (чернила для принтера), Paliotol Yellow K 0961 HD (окрашивание пластика) и т.д.

Таблица 7

Оптические характеристики хинофталонов **40** и **41**

Показатель	Хинофталон 40	Хинофталон 41
λ^{onset} , нм	464	445
λ^{abs} , нм	419	378
ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	9420	3520
λ^{em} , нм	417	466
$\Delta\lambda$, нм	98	88
E_g^{opt} , эВ	2,7	2,8

Несмотря на ограниченность цветовой гаммы (желтый, зеленовато-желтый цвет) эти красители сохраняют свою практическую

значимость благодаря простоте синтеза и хорошим колористическим свойствам – высокой светостойкости, атмосферостойкости, термостойкости, стойкости к растворителям). Ведется достаточно активный поиск методов

синтеза структур такого типа, которые позволили бы расширить область использования соединений, содержащих в своей структуре электроноакцепторный хинофталоновый фрагмент.

Список источников

1. *Chen D., Su S.-J., Cao Y.* Nitrogen heterocycle containing materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage // *Journal of Materials Chemistry C*. 2014. Vol. 2, № 45. P. 9565–9578. <https://doi.org/10.1039/C4TC01941E>.
2. *Пожарский А.Ф.* Теоретические основы химии гетероциклов. М.: Химия, 1985. 278с.
3. *Bettenhausen J., Greczmiel M., Jandke M., et al.* Oxadiazoles and phenylquinoxalines as electron transport materials // *Synthetic Metals*. 1997. Vol. 91, № 1–2. P. 223–228. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)80035-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)80035-0).
4. *Karastatiris P., Mikroyannidis J.A., Spiliopoulos I.K., et al.* Synthesis, Photophysics, and Electroluminescence of New Quinoxaline-Containing Poly(p-phenylenevinylene)s // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37, № 21. P. 7867–7878. <https://doi.org/10.1021/ma048903q>.
5. *Hwang F.-M., Chen H.-Y., Chen P.-S., et al.* Iridium(III) Complexes with Orthometalated Quinoxaline Ligands: Subtle Tuning of Emission to the Saturated Red Color // *Inorganic Chemistry*. 2005. Vol. 44, № 5. P. 1344–1353. <https://doi.org/10.1021/ic0489443>.
6. *Morin J.-F., Leclerc M.* 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers for Blue, Green, and Red Light Emission // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35, № 22. P. 8413–8417. <https://doi.org/10.1021/ma020880x>.
7. *Kulkarni A.P., Zhu Y., Jenekhe S.A.* Quinoxaline-Containing Polyfluorenes: Synthesis, Photophysics, and Stable Blue Electroluminescence // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, № 5. P. 1553–1563. <https://doi.org/10.1021/ma048118d>.
8. *Носова Э.В., Achelle S., Луинова Г.Н. и др.* Функционализированные бензазины как люминесцентные материалы и компоненты для оптоэлектроники // *Успехи химии*. 2019. Т. 88, № 11. С. 1128–1178. <https://doi.org/10.1070/RCR4887>.
9. *Radtke V.V.* Quinophthalone Pigments // *High Performance Pigments* / E.B. Faulkner, R.J. Schwartz (Eds.), Wiley Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2ndEd., 2009, Ch. 19, P. 331–340.
10. *Manukian B.K., Niklaus P., Ehram H.* Beitrag zur Deutung der Lichtechtheit bei den Chinophthalon-Farbstoffen // *Helvetica Chimica Acta*. 1969. Vol. 52, № 5. P. 1259–1273. <https://doi.org/10.1002/hlca.19690520512>.
11. *Mitewa M., Bontchev P.R., Enchev V., et al.* Complexation Ability of Quinophthalone // *Journal für Praktische Chemie*. 1985. Vol. 327, № 3. P. 516–520. <https://doi.org/10.1002/prac.19853270318>.
12. *Kashchieva M., Stoyanov N., Enchev V., et al.* Structure of six- and seven-membered cyclic- β -diketones and their metal(II) complexes // *Polyhedron*. 1997. Vol. 16, № 10. P. 1693–1699. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(96\)00472-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(96)00472-X).

13. *Stoyanova A., Petkova G., Peyerimhoff S.D.* Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibiting effect of some pyrophthalone compounds // *Chemical Physics*. 2002. Vol. 279, № 1. P. 1–6. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00408-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00408-1).
14. *Pigment layer for polymer-dispersed liquid crystal displays: patent 6788362 United States of America / Stephenson S.W., Brick M.C.; assignee Eastman Kodak Company (Rochester, NY); filing date 08/16/2002; publication date 09/07/2004.*
15. *Quinophthalone dyes: patent 4785114 United States of America / Lotsch W., Neumann P., Kowarsch H.; assignee BASF Aktiengesellschaft (Rheinland-Pfalz, DE); filing date 09/15/1986; publication date 11/15/1988.*
16. *Kuramoto N., Kitao T.* Photochemical oxidation of a quinolone dye // *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*. 1979. Vol. 8. P. 379–380. <https://doi.org/10.1039/C39790000379>.
17. *Чичибабин А.Е.* Основные начала органической химии / под ред. П.Г. Сергеева. М.: ГНТИХЛ, 1957. Т. 2. 770 с.
18. *Neiland O.Ya., Katsen Ya.Ya.* Phthalones and their structural analogs (review) // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1975. Vol. 11, № 4. P. 381–395. <https://doi.org/10.1007/BF00502419>.
19. *Han G.R., Hwang D., Lee S., et al.* Shedding new light on an old molecule: Quinophthalone displays uncommon N-to-O excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) between photobases // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, № 1. P. 3863. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04114-9>.
20. *Dobosz R, Kolehmainen E, Valkonen A, et al.* Tautomeric preferences of phthalones and related compounds // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63, № 37. P. 9172–9178. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.06.064>.
21. *Haupt E.T.K., Dieck H, Bontchev P.R.* Solution structures of pyrophthalones. I. Structure and conformation of 1,3-indandionato-2(2-pyridinium)-betain – a $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR approach // *Zeitschrift für Naturforschung – Section B. Journal of Chemical Sciences*. 1987. Vol. 42, № 1. P. 31–36. <https://doi.org/10.1515/znb-1987-0107>.
22. *Haupt E.T.K., Dieck H, Bontchev P.R.* Solution structures of pyrophthalones, II [1]. Structure and conformation of iminopyrophthalone – a high resolution ^1H , ^{13}C , ^{15}N and solid state ^{13}C -CP/MAS-NMR study // *Zeitschrift für Naturforschung – Section B Journal of Chemical Sciences*. 1987. Vol. 42, № 11. P. 1419–1423. <https://doi.org/10.1515/znb-1987-1109>.
23. *Haupt E.T.K., Eggers M.* Solution structures of pyrophthalones, III [1]: Complementary application of $^{14}\text{N} / ^{15}\text{N}$ -NMR spectroscopy to study solution structures of pyrophthalones // *Spectroscopic Letters*. 1998. Vol. 31, № 3. P. 521–528. <https://doi.org/10.1080/00387019808002746>.
24. *Bogert M.T., Heidelberger M.* Researches on quinazolines (28th paper). On 4-quinazolone-2-phthalones and certain their derivatives // *Journal of the American Chemical Society*. 1912. Vol. 34, № 2. P. 183–201.
25. *Phthalone derivatives utilizable as pigments: patent 4256901 United States of America / Gangneux P.Y.E.; assignee Produits, Chimiques Ugine Kuhlmann (Courbevoie, FR); filing date 01/04/1979; publication date 03/17/1981.*
26. *Коган И.М.* Химия красителей / под ред. проф. А.И. Королева, М.: ГНТИХЛ, 1956, 675 с.

27. Modern colorants: Synthesis and structure, in *Advances in Color Chemistry Series* / Peters A.T., Freeman H.S. (Eds.). Blackie academic & professional. 1995. Vol.3. 244 p.
28. *Brooker L.G.S., Keyes G.H.* Color and Constitution. XII.1 Absorption of the Phthalones // *Journal of the American Chemical Society*. 1951. Vol. 73, № 11. P. 5356–5358. <https://doi.org/10.1021/ja01155a098>.
29. *Herbst W., Hunger K.* *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, 2nd Edition. Wiley-VCH, 1997. 670 p.
30. *Jacobsen E., Reimer C.L.* Ueber condensationsprodukte methylierter chinoline und pyridine // *Chemical Berichte*. 1883. Vol. 16. P. 2602–2608.
31. *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
32. *Method of preparing quinophthalone dyes: patent 3872131 United States of America* / Wallace W.E; assignee GAF Corporation; filing date 10/01/1971; publication date 03/18/1975.
33. *Dyes tuff of the quinophthalone series of good fastness to light: patent 2006022 United States of America* / Kranzlein G., Schornig L.; assignee GEN Aniline Works INC; filing date 11/14/1933; publication date 11/14/1933.
34. *Quinophthalones Patents for C09B 25* URL: https://www.google.com/patents/sitemap/en/Sitemap/C09/C09B/C09B_25.html (дата обращения: 15.09.2023).
35. *Quinaldinedye intermediates and quinophthalone dyes thereof: patent 2211662 United States of America* / Kyrides L.P.; assignee Monsanto, Chemicals; filing date 09/02/1936; publication date 08/13/1940.
36. *Process for producing quinolone yellow dyes: patent 3108109 United States of America* / Allen C.R.; Pont DUs; filing date 07/02/1962; publication date 10/22/1963.
37. *Synthesis of solvent yellow 33 (D & C Yellow 11) with excess phthalic anhydride acid as a solvent: patent 5468862 United States of America* / Sujeeth P.K.; assignee Warner-Jenkinson Company (St. Louis, MO); filing date 04/25/1994; publication date 11/21/1995.
38. *Láčová M., Chabreček P.* Aldol condensation of 2-methylbenzothiazole and 2-cyanomethylbenzothiazole with dicarboxylic acids anhydrides // *Chemical Papers*. 1987. Vol.41, № 5. P. 709–717.
39. *Loghmani-Khouzani H., Sadeghi M., Safari J.* Silica gel Catalyzed Synthesis of Quinophthalone Pigments Under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation // *Molecules*. 2002. Vol. 7, № 2. P. 135–139. <https://doi.org/10.3390/70200135>.
40. *Khalili S.D., Banitabaikoupaie S.H., Safari J.* Lewis Acid Catalyzed Synthesis of Quinophthalone Pigments under Solvent-Free Conditions // *Scientia Iranica*. 2009. Vol. 6. P. 1–6.
41. *Safari J., Naeimi H., Khakpour A.A. et al.* A rapid and efficient method for synthesis of new 3-arylideneisobenzofuran-1(3H)-one derivatives catalyzed by acetic anhydride under solvent-free and microwave conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. Vol. 270, № 1-2. P. 236–240. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.02.002>.
42. *Sangher S., Kesornpun C., Aree T. et al.* Functionalization at C2, C3, and C4 of quinolines: discovery of water-soluble betaine dyes of C3 quinolinium derivatives with solvatochromic and pH-sensitive prop-

erties // *Dyes and Pigments*. 2020. Vol. 178. P. 108341–108352. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108341>.

43. *Порай-Кошиц А.Е., Чижевская И.И.* Исследования в области таутомерных соединений. 22. О подвижности водородных атомов метильных групп хинальдинов // *Журнал общей химии*. 1956. Т. 26, № 6. С. 1950–1958.

44. *Feng J., Liang B., Wang D. et al.* Novel Fluorescent Dyes with Fused Perylene Tetracarboxylic Diimide and BODIPY Analogue Structures // *Organic Letters*. 2008. Vol. 10, № 20. P. 4437–4440. <https://doi.org/10.1021/ol801668r>.

45. *Miyatake M., Ehashi Sh.* Studies on quinophthalone pigments // *Shikizai Kyokaiishi (Journal of the Japan Society of Colour Material)*. 1971. Vol. 4, № 7. P. 316–324.

46. *Verlackungsmittel* enthaltende farbstoffzubereitungen basischer farbstoffe: patent DE3329340A1 Germany / Degen H.-J. DR; assignee BASF Aktiengesellschaft; filing date 08/13/1983; publication date 03/07/1985.

47. *Quinophthalone* compound: patent 5359075 United States of America / Ohyama T., Shimokawa Y., Matsuzaki Y., Takuma K., Ghoda I., Koshida H.; assignee Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. (Tokyo, JP); filing date 08/05/1992; publication date 10/25/1994.

48. *Quinophthalone* dyes for cellulose-containing fiber: patent 4500710 United States of America / Niwa T.; Hihara T.; assignee Mitsubishi Chemical Industries, Ltd (Tokyo, JP); filing date 06/16/1983; publication date 02/19/1985.

49. *Quinophthalone*-derivatives based crystallization modifiers: patent 20030172847 United States of America / He J., Schröck M.; assignee He Jianing., Schröck Manfred; filing date 06/22/2001; publication date 09/18/2003.

50. *Yellow dyes* of the phthalimidoquinophthalone series: patent DE1770960 Germany / Dr Dehnert J.; assignee BASF SE; filing date 07/24/1968; publication date 01/13/1972.

51. *Verfahren zur Herstellung von Pigmenten der 3-Hydroxychinophthalonreihe*: patent DE1279258B Germany / Dr. Wick A., Dr. Christoph F.; assignee BASF SE; filing date 06/26/1964; publication date 01/13/1972.

52. *Chinolinderivate*, verfahren zu ihrer herstellung und verwendung derselben: patent DE2626271A1 Germany / Harada T., Koga M., Shimada K.; assignee Teijin Ltd; filing date 06/12/1975; publication date 12/23/1976.

53. *Jayesh M.V., Paul R., Shankarling G.S.* Polycyclic pigments - Synthesis, properties and applications// *Paintindia: a technical trade journal devoted to paint, printing, ink industries*. 1996. Vol. 46, № 10. P. 45–51.

54. *Fujii I., Kodama T., Yanagihara N. et al.* Crystal structure of Pigment Yellow 138 Derivative // *Analytical Sciences*. 2004. Vol. 20. P. x35–x36. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.x35>.

55. *A process for coloring of polymers*: patent JP51142049 A, Japan / Shimada K., Harada T., Koga M.; assignee Teijin Ltd; filing date 05/23/1976; publication date 12/07/1976.

56. *Process for preparing colored compound*: patent JP51137724 A, Japan / Harada T., Koga M., Shimada K.; assignee Teijin Ltd; filing date 05/26/1975; publication date 11/27/1976.

57. Choi J., Kim S.H., Lee W. et al. The influence of aggregation behavior of novel quinophthalone dyes on optical and thermal properties of LCD color filters // *Dyes and Pigments*. 2014. Vol. 101, P. 186–195. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.09.024>.

58. *High transmissional yellow dye for LCD and synthetic method thereof*: patent US 2014/0073794 (Patent KR20140034963 A), Korea / Kim Y., Lim J., Ahn B., Han S., Kim J., Kim S., Choi J., Namgoong J.; assignee Seoul National University R&DB Foundation (Seoul, KR) LG Display CO., Ltd. (Seoul, KR); filing date 12/31/2012; publication date 03/13/2014.

59. Ожгихина А.В., Шкляева Е.В., Абашев Г.Г. Новые хинофталоновые красители на основе 2,4-диметилхинолина и 2,3-диметилхиноксалина, содержащие π -сопряженные фрагменты: синтез и исследование оптических свойств // *Современные аспекты химии: материалы VIII молодежной школы-конференции*. Пермь: ПГНИУ, 2021. С. 161–164.

60. Bennett G.M., Pratt W.L.C. CLXXXVIII. 2,4-Dinitrobenzaldehyde as a reagent // *Journal of the Chemical Society*. 1929. P. 1465–1468.

61. Ожгихина А.В., Майорова О.А., Жуланов В.Е. и др. Новые push-pull хромофоры, включающие хинолиновый и хиноксалиновый фрагменты // *Современные аспекты химии: материалы VI молодежной школы-конференции*. Пермь: ПГНИУ, 2019. С. 63–66.

Информация об авторах

Шкляева Елена Викторовна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), sheklvik@gmail.com.

Ожгихина Анастасия Владимировна, магистр химии, ведущий химик-аналитик, АО «Медисорб» (614101, г. Пермь, ул. Причальная, 1б/1), ozhghinanasty@gmail.com.

Абашев Георгий Георгиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика королева 3), gabashev@psu.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 30 августа 2023 г.; принята к публикации 6 сентября 2023 г.

References

1. Chen, D., Su, S.-J. and Cao, Y. (2014) “Nitrogen heterocycle-containing materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage”, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no 45. pp. 9565–9578.
2. Pozharskii, A.F. (1997) *Teoreticheskie osnovy khimii geterocyclov* [Theoretical foundations of heterocyclic chemistry], Moscow, Chemistry. (in Russ.).
3. Bettenhausen, J., Greczmiel, M., Jandke, M. and Strohriegel, P. (1997) “Oxadiazoles and phenylquinoxalines as electron transport materials”, *Synthetic Metals*, vol. 91, no 1–2. pp. 223–228.

4. Karastatiris, P., Mikroyannidis, J.A., Spiliopoulos, I.K, Kulkarni, A.P. and Jenekhe, S.A. (2004) "Synthesis, Photophysics, and Electroluminescence of New Quinoxaline-Containing Poly(p-phenylenevinylene)s", *Macromolecules*, vol. 37, no 21, pp. 7867–7878.
5. Hwang, F.-M., Chen, H.-Y., Chen, P.-S., Liu, C.-S., Chi, Y., Shu, C.-F. , Wu, F.-I., Chou, P.-T., Peng, S.-M. and Lee, G.-H. (2005) "Iridium(III) Complexes with Orthometalated Quinoxaline Ligands: Subtle Tuning of Emission to the Saturated Red Color", *Inorganic Chemistry*, vol. 44, no 5, pp. 1344–1353.
6. Morin, J.-F. and Leclerc, M. (2002) "2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers for Blue, Green, and Red Light Emission", *Macromolecules*, vol. 35, no 22, pp. 8413.
7. Kulkarni, A.P., Zhu, Y. and Jenekhe, S.A. (2005) "Quinoxaline-Containing Polyfluorenes: Synthesis, Photophysics, and Stable Blue Electroluminescence", *Macromolecules*, vol. 38, no. 5, pp. 1553–1563.
8. Nosova, E.V., Achelle, S., Lipunova, G.N., Charushin, V.N. and Chupakhin, O.N. (2019). "Functionalized benzazines as luminescent materials and components for optoelectronics", *Russian Chemical Reviews*, vol. 88, no. 11, pp.1128–1178. (In Russ.).
9. Radtke, V.V. (2009) Quinophthalone Pigment. In: High Performance Pigments, E.B. Faulkner and R.J. Schwartz (Eds.), Wiley Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 331–340.
10. Manukian, B.K., Niklaus, P. and Ehrsam, H. (1969) "Beitrag zur Deutung der Lichtechtheit bei den Chinophthalon-Farbstoffen", *Helvetica Chimica Acta*, vol. 52, no 5, pp.1259–1273 (in German).
11. Mitewa, M., Bontchev, P.R., Enchev, V., Minchev, S. and Kashchieva, M. (1985) "Complexation Ability of Quinophthalone", *Journal für Praktische Chemie*, vol. 327, no 3, pp. 516–520 (in German).
12. Kashchieva, M., Stoyanov, Ne., Enchev, V., Minchev, S., Bontchev, P.R. and Mitewa, M. (1997) "Structure of six- and seven-membered cyclic β -diketones and their metal (II) complexes", *Polyhedron*, vol. 16, no 10, pp. 1693–1699.
13. Stoyanova, A., Petkova, G. and Peyerimhoff, S.D.(2002) "Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibiting effect of some pyrophthalone compounds", *Chemical Physics*, vol. 279, no 1, pp. 1–6.
14. Stephenson, S.W. and Brick, M.C. (2004) *Pigment layer for polymer-dispersed liquid crystal displays*, United States of America, US, Pat. 6788362.
15. Lotsch, W., Neumann, P. and Kowarsch, H. (1988) *Quinophthalone dyes*, United States of America, US, Pat.4785114.
16. Kuramoto, N. and Kitao, T. (1979) "Photochemical oxidation of a quinolone dye", *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*, vol. 8, pp. 379–380.
17. Chichibabin, A.E. (1957) *Osnovnye nachala organicheskoi khimii* [Fundamentals of Organic Chemistry], vol. 2, Moscow, GNTIKHL (in Russ.).
18. Neiland, O.Ya. and Katsen, Ya.Ya. (1975) "Phthalones and their structural analogs (review)", *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 11, no 4, pp. 381–395.
19. Han, G.R., Hwang, D., Lee, S., Lee, J.W., Lim, E., Heo, J. and Kim, S.K. (2017) "Shedding new light on an old molecule: Quinophthalone displays uncommon N-to-O excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) between photobases", *Scientific Report*, vol.7, no 1, pp. 3863.

20. Dobosz, R., Kolehmainen, E., Valkonen, A., Ośmiałowski, B. and Gawinecki, R. (2007) "Tautomeric preferences of phthalones and related compounds", *Tetrahedron*, vol. 63, no 37, pp. 9172–9178.
21. Haupt, E.T.K., Dieck, H. and Bontchev, P.R. (1987) "Solution structures of pyrophthalones, I. Structure and conformation of 1, 3-indandionato-2(2-pyridinium)-betaïn– a ¹H/¹³C NMR approach", *Zeitschrift fur Naturforschung– Section B. Journal of Chemical Sciences*, vol. 42, no 1, pp. 31–36.
22. Haupt, E.T.K., Dieck, H and Bontchev, P.R. (1987) "Solution structures of pyrophthalones, II [1]. Structure and conformation of iminopyrophthalone– a high resolution ¹H, ¹³C, ¹⁵N and solid state ¹³C-CP/MAS-NMR study", *Zeitschrift fur Naturforschung– Section B. Journal of Chemical Sciences*, vol.42, no. 11, pp. 1419–1423.
23. Haupt, E.T.K. and Eggers, M. (1998) "Solution structures of pyrophthalones, III [1]: Complementary application of ¹⁴N / ¹⁵N-NMR spectroscopy to study solution structures of pyrophthalones", *Spectroscopic Letters*, vol. 31, no. 3, pp. 521–528.
24. Bogert, M.T., Heidelberger, M. (1912) "Researches on quinazolines (28th paper). On 4-quinzalone-2-phthalones and certain their derivatives", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 34, no 2, pp. 183–201.
25. Gangneux, P.Y.E. (1981) *Phthalone derivatives utilizable as pigments*, United States of America, US, Pat. 4256901.
26. Kogan, I.M. (1956) *Khimia krasitelei* [Dyes Chemistry], Moscow, GKHTIXL. (in Russ.).
27. Peters, A.T.and Freeman, H.S. (Eds) (1995) *Modern colorants: Synthesis and structure*. In: *Advances in Color Chemistry Series*, Vol. 3. Blackie Academic & Professional.
28. Brooker, L.G.S. and Keyes, G.H. (1951) "Color and Constitution. XII. 1 Absorption of the Phthalones", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 11, pp. 5356–5358.
29. Herbst, W. and Hunger, K. (1997) *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, Wiley-VCH.
30. Jacobsen, E. and Reimer, C.L. (1883) "Ueber condensations produkte methylirterchinoline und pyridine", *Chemical Berichte*, vol. 16, pp. 2602–2608 (in German).
31. Stepanov, B.I. (1984) *Vvedenie v khimiyu i tekhnologiyu organicheskikh krasiteltei* [Introduction to the chemistry and technology of organic dyes], Moscow, Khimia. (In Russ.)
32. Wallace, W.E. (1975) *Method of preparing quinophthalone dyes*, United States of America, US, Pat. 3872131.
33. Kranzlein, G. and Schornig, L. (1933) *Dyestuff of the quinophthalone series of good fastness to light*, United States of America, US, Pat. 2006022.
34. *Quinophthalones* Patents for C09B25/ URL: https://www.google.com/patents/sitemap/en/Sitemap/C09/C09B/C09B_25.html (Available 15 September 2023).
35. Kyrides, L.P. (1940) *Quinaldinedye intermediates and quinophthalone dyes thereof*, United States of America, US, Pat. 2211662.
36. Allen, C.R. (1963) *Process for producing quinolone yellow dyes*, United States of America, US, Pat. 3108109.

37. Sujeeth, P.K. (1995) *Synthesis of solvent yellow 33 (D&C Yellow 11) with excess phthalic anhydride acid as a solvent*, United States of America, US, Pat.5468862.
38. Lácová, M. and Chabreček, P. (1987) “Aldol condensation of 2-methylbenzothiazole and 2-cyanomethylbenzothiazole with dicarboxylic acids anhydrides”, *Chemical Papers.*, vol.41, no 5, pp. 709–717.
39. Loghmani-Khouzani, H., Sadeghi, M. and Safari, J.(2002) “Silica gel Catalyzed Synthesis of Quinophthalone Pigments under Solvent-Free Conditions Using Microwave Irradiation”, *Molecules*, vol. 7, no 2, pp. 135–139.
40. Khalili, S.D., Banitabaikoupaie, S.H. and Safari, J. (2009) “Lewis Acid Catalyzed Synthesis of Quinophthalone Pigments under Solvent-Free Conditions”, *Scientia Iranica*, vol. 6, pp. 1–6.
41. Safari, J., Naeimi, H., Khakpour, A.A., Jondani, R.S. and Khalili, S.D.(2007) “A rapid and efficient method for synthesis of new 3-arylideneisobenzofuran-1(3H)-one derivatives catalyzed by acetic anhydride under solvent-free and microwave conditions”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 270, no 1–2, pp.236–240.
42. Sangher, S., Kesornpun, C., Aree, T., Mahidol, C., Ruchirawat, S. and Kittakoop, P. (2020) “Functionalization at C2, C3, and C4 of quinolines: discovery of water-soluble betaine dyes of C3 quinolinium derivatives with solvatochromic and pH-sensitive properties”, *Dyes and Pigments*, vol. 178, pp. 108341–108352.
43. Porai-Koshits, A.E. and Chzhevskaya, I.I. (1956) Issledovanie v oblasti tautomernykh soedinenii. 22. “O povizhnosti vodorodnykh atomov metyl’nykh grup khinal’dinov” [Research in the field of tautomeric compounds. 22. On the mobility of hydrogen atoms of the methyl groups of quinaldines], *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 26, no 6, pp. 1950–1958 (in Russ.).
44. Feng, J., Liang, B., Wang, D., Xue, L. and Li, X. (2008) “Novel Fluorescent Dyes with Fused Perylene Tetracarboxylic Diimide and BODIPY Analogue Structures”, *Organic Letters*, vol. 10, no 20. pp. 4437–4440.
45. Miyatake, M. and Ehashi, Sh. (1971) “Studies on quinophthalone pigments”, *Shikizai Kyokaiishi (Journal of the Japan Society of Colour Material)*, vol. 4, no 7, pp. 316–324.
46. Degen, H.-J. (1985) *Verlackungsmittel enthaltende farbstoffzubereitungen basischer farbstoffe*, Germany, Pat. DE3329340A1 (in German).
47. Ohya, T., Shimokawa, Y., Matsuzaki, Y., Takuma, K., Ghoda I. and Koshida, H. (1994) *Quinophthalone compound*, United States of America, US, Pat. 5359075.
48. Niwa, T. and Hihara, T. (1985) *Quinophthalone dyes for cellulose-containing fiber*, United States of America, Pat. 4500710.
49. He, J. and Schröck, M. (2003) *Quinophthalone-derivatives based crystallization modifiers*, United States of America, Pat. 20030172847.
50. Dehnert, J. (1972) *Yellow dyes of the phthalimidoquinophthalone series*, Germany, DE, Pat. DE1770960.

51. Wick, A. and Christoph, F. (1972) *Verfahren zur Herstellung von Pigmenten der 3-Hydroxychinophthalonreihe*, Germany, Pat. DE1279258B. (in German).
52. Shimada, K., Harada, T. and Koga, M., (1976) *Chinolinderivate, verfahren zu ihrer herstellung und verwendung derselben*, Germany, DE, Pat. DE2626271 (in German).
53. Jayesh, M.V., Paul, R. and Shankarling, G.S. (1996) "Polycyclic pigments – Synthesis, properties and applications", *Paintindia: a technical trade journal devoted to paint, printing, ink industries*, vol. 46, no 10, pp. 45–51.
54. Fujii, I., Kodama, T., Yanagihara, N. and Hirayama, N. (2004) "Crystal structure of Pigment Yellow 138 Derivative", *Analytical Sciences*, vol.20, pp. x35–x36.
55. Shimada, K., Harada, T. and Koga, M. (1976) *A process for coloring of polymers*., Japan, JP, Pat. JP51142049.
56. Harada, T., Koga, M. and Shimada, K. (1976) *Process for preparing colored compound*., Japan, JP, Pat. JP51137724 A.
57. Choi, J., Kim, S.H., Lee, W., Chang, J.B., Namgoong, J.W., Kim, Y.H., Han, S.H. and Kim, J.P. (2014) "The influence of aggregation behavior of novel quinophthalone dyes on optical and thermal properties of LCD color filters", *Dyes and Pigments*, vol.101, pp. 186–195.
58. Kim, Y., Lim, J., Ahn, B., Han, S., Kim, J., Kim, S., Choi, J. and Namgoong, J. (2014) *High transmission alyellow dye for LCD and synthetic method thereof*, United State of America, US, Pat. 20140073794; Korea, KR, Pat. KR20140034963.
59. Ozhgikhina, A.V., Shklyaeva, E.V. and Abashev, G.G. (2021) New quinophthalone dyes on-based 2,4-dimethylquinoline and 2,3-dimethylquinoxaline containing π -conjugated moieties: synthesis and researching of optical properties, *Sovremennyye aspect khimii: materialy VIII molodyozhnoi shkoly-konferentsii*, Perm, pp. 161–164 (in Russ.).
60. Bennett, G.M. and Pratt, W.L.C. (1929) "CLXXXVIII. – 2,4-Dinitrobenzaldehyde as a reagent", *Journal of the Chemical Society*, pp. 1465–1468.
61. Ozhgikhina, A.V., Maiorova, O.A., Zhulanov, V.E., Shklyaeva, E.V. and Abashev, G.G. (2019) New push-pull chromophores, incorporating quinoline and quinoxaline fragments, *Sovremennyye aspect khimii: materialy VI molodyozhnoi shkoly-konferentsii*, Perm, pp. 63–66 (in Russ.).

Information about the authors

Elena V. Shklyaeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Organic Chemistry Department, Perm State University, (15, Bukirev Str., Perm, Russia, 614068), sheklvik@gmail.com.

Anastazyia V. Ozhgikhina, Master of Chemistry, Leading Analytical Chemist, Medisorb JSC, (1b/1Prichalnaya Str., Perm, Russia, 614101), ozhgihinanasty@gmail.com.

Georgii G. Abashev, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of RAS (3, Academic Korolev Str., Perm, Russian, 614013), gabashev@psu.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 30 August 2023; accepted 6 September 2023

Научная статья

УДК 547.386+543.422.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-150-159>

Изучение реакции ионов Cu(II) с N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразином в аммиачных средах спектрофотометрическим методом

Юлия Борисовна Ельчищева, Александра Сергеевна Сорокина, Петр Тимофеевич Павлов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Исследована реакция комплексообразования N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) с ионами Cu(II) в аммиачной среде. Зарегистрированы и проанализированы спектры поглощения реагента и его комплексного соединения с ионами Cu(II). Найдены оптимальные условия образования комплексного соединения: интервал pH комплексообразования; оптимальное время развития окраски; количество фотохимического реагента. В оптимальных условиях комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) построен градуировочный график. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 0,5 до 1,75 мг Cu(II) в 25 мл раствора. Рассчитаны истинный (19389) и кажущийся (4708) молярные коэффициенты светопоглощения. Методами насыщения, сдвига равновесий, пересечения кривых, изомолярных серий и кондуктометрического титрования определены молярные соотношения в растворе комплексного соединения – [Cu(II)]:[БФСГ] = 1:1 и 1:2. По методу Бабко рассчитана условная константа устойчивости комплекса – $2,45 \cdot 10^{13}$. Методами математической статистики определены сходимость и правильность спектрофотометрической методики.

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

Для цитирования: Ельчищева Ю.Б., Сорокина А.С., Павлов П.Т. Изучение реакции ионов Cu(II) с N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразином в аммиачных средах спектрофотометрическим методом // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 3. С. 150–159. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-150-159>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-150-159>

Study of reaction of Cu(II) ions with N-(benzoyl)-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine in ammonia medium by the spectrophotometric method

Yulia B. Elchishcheva, Aleksandra S. Sorokina, Petr T. Pavlov

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The reaction of complexation of N-(benzoyl)-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine with Cu(II) ions in an ammonia medium has been studied. The absorption spectra of the reagent and its complex with Cu(II) ions have been recorded and analyzed. The optimal conditions for the formation of the complex compound were found: the pH range of complex formation; optimal time for color development; amount of photometric reagent. Under optimal conditions for the complex formation of BPSH with Cu(II) ions, a calibration graph was constructed. The Bouguer-Lambert-Beer law is fulfilled in the range from 0,5 to 1,75 mg Cu(II) in 25 ml of solution. The true (19389) and apparent (4708) molar light absorption coefficients were calculated. The methods of saturation, equilibrium shift, curve intersection, isomolar series, and conductometric titration were used to determine the molar ratios in a solution of a complex compound – [Cu(II)]:[BFSH] = 1:1 and 1:2. According to the Babko method, the conditional stability constant of the complex was calculated – $2,45 \cdot 10^{13}$. The convergence and correctness of the spectrophotometric technique were determined by the method of mathematical statistics.

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

For citation: Elchishcheva, Yu.B., Sorokina A.S. and Pavlov, P.T. (2023) “Study of reaction of Cu(II) ions with N-(benzoyl)-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine in ammonia medium by the spectrophotometric method”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 150–159. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-150-159>.

В настоящее время для концентрирования ионов цветных металлов проводится целенаправленный синтез органических хелатообразующих реагентов с целью их практического применения в промышленных процессах флотации, экстракции, осаждения, сорбции. Ацилсульфонилгидразины (АСГ) – бидентатные хелатообразующие реагенты, содержащие в своем составе гидразидную группу, способные образовывать устойчивые комплексы с ионами цветных металлов [1, 2]. Это свойство позволяет использовать АСГ в первичной обработке минерального сырья и переработке техногенных продуктов, гидрометаллургии, решении экологических вопросов.

Чекановой Л.Г. с сотрудниками исследованы процессы комплексообразования N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов (АСГ) с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) и Ag(I) в аммиачных средах. Показано, что реагенты в растворах образуют соединения с соотношениями $[M] : [АСГ] = 1:1$ и $1:2$. Препаративно выделены и идентифицированы комплексы АСГ с ионами металлов. Найдены количественные характеристики равновесий комплексообразования – значения произведений растворимости осадков. Изучено влияние солей аммония и длины радикала на полноту осаждения катионов M(II) с АСГ [3].

В качестве потенциальных реагентов для ионной флотации цветных металлов исследованы N-(2-ацил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразины $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$ (АСГ), где $R=C_6H_{13}$, $C_4H_9CH(C_2H_5)$, $C_{12}H_{25}$. Изучены их физико-химические свойства, закономерности извлечения ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) из аммиачных растворов методом осаждения (влияние значения pH, длины радикала в ряду АСГ и

времени созревания осадка). Выделены и идентифицированы комплексы с ионами M(II) из аммиачных растворов. Показана эффективность соединений как собирателей при очистке модельных сточных вод от цветных металлов методом ионной флотации [4, 5].

Изучены физико-химические свойства и реакции комплексообразования в аммиачных средах АСГ с небольшими ацильными радикалами ($R = H, C_2H_5, C_3H_7$) с ионами Cu(II), Zn(II), Co(II) для оценки их применения в ионной флотации цветных металлов [6]. Изученные АСГ – слабые двухосновные кислоты, образуют устойчивые комплексы в щелочных средах. Методами насыщения, сдвига равновесия и Асмуса установлены молярные соотношения $[M(II)]:[АСГ]$, а с помощью анализа ИК-спектров и элементного анализа – выявлена предполагаемая структура комплексов. Выделен препаративно и идентифицирован комплекс N-бутаноил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина с ионами Cu(II) состава $[Cu(HL)_2]$, рассчитаны значение произведения растворимости комплекса и константы равновесия реакции комплексообразования. Полученные экспериментально значения степени осаждения (S, %) показали полноту прохождения реакции комплексообразования.

В работе [7] исследованы физико-химические и поверхностно-активные свойства N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ). Полученные результаты показали, что реагент может использоваться в процессах флотации и экстракции. Поэтому целесообразно исследовать закономерности комплексообразования БФСГ с ионами цветных металлов.

Целью данной работы является исследование реакции комплексообразования БФСГ с

ионами Cu(II) в аммиачной среде спектрофотометрическим методом.

Объекты и методы исследования

БФСГ был синтезирован по методике [8].

Для исследования использовали стандартный этанольный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор БФСГ; стандартный $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор сульфата меди (II), точную концентрацию которого определяли комплексометрическим титрованием [9]; стандартный $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор ЭДТА; ацетатный буферный раствор ($\text{pH} \sim 5$); растворы аммиака (моль/л: 6,0; 3,0; 2,0; 1,0; 0,1); 2,0 моль/л раствор сульфата аммония; 0,1%-ный спиртовой раствор 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН); растворители: этиловый спирт, хлороформ.

Изучение реакции комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург). Значения pH растворов измеряли на pH -метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Для определения молярных соотношений $[\text{Cu(II)}]:[\text{БФСГ}]$ и точной концентрации реагента выполняли кондуктометрическое титрование на кондуктометре SEVEN MULTI S70-K (MettlerToledo, Швейцария).

Изучение реакции комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) в аммиачных средах. С целью создания оптимальных значений pH рабочих растворов (для диссоциации реагента) и для получения водорастворимых аммиаков реакцию комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) проводили в аммиачной среде. В мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu(II) , затем добавляли необходимое количество 2,0 моль/л раствора

аммиака для образования аммиачного комплекса. Далее вносили 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора БФСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали.

Природу образующего комплексного соединения БФСГ с ионами Cu(II) [10] доказывали в варианте «экстракция-реэкстракция». Окрашенный комплекс количественно переносили в делительную воронку емкостью 50 мл и экстрагировали 5,0 мл хлороформа. Время установления экстракционного равновесия составляло 5 минут. После расслаивания проводили реэкстракцию. Отделив органическую фазу, добавляли к ней 5,0 мл 1 моль/л раствора H_2SO_4 и встряхивали 5 минут. Содержание ионов Cu(II) в водной и органической фазах определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ацетатного буферного раствора ($\text{pH} \sim 5$) и индикатора 0,1%-ного спиртового раствора ПАН.

Изучение влияния pH на комплексообразование БФСГ с ионами Cu(II) осуществляли следующим образом: 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 для создания необходимого значения pH в области существования аммиаков Cu(II) – в интервале pH от 9 до 13. Далее вносили 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора БФСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли на фоне холостого опыта при оптимальной длине волны 320 нм в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 0,5 см.

По аналогичной методике при оптимальном значении pH раствора 10,5 (2,0 мл 2,0 моль/л раствора аммиака) изучали время развития ок-

раски комплексного соединения в течение полутора часов.

Влияние избытка реагента на процесс комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) изучали методом насыщения. В мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu(II), добавляли 2,0 мл 2,0 моль/л раствора аммиака ($\text{pH} \approx 10,5$), переменное количество $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора БФСГ – 0,625; 1,25; 2,5; 3,1; 3,75; 4,4; 5,0; 6,25 мл, создавая, таким образом, соотношения [Cu(II)]:[БФСГ], равные 4:1; 2:1; 1:1; 1:1,25; 1:1,5; 1:1,75; 1:2; 1:2,5. Полученные растворы доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали. На фоне холостого опыта измеряли оптическую плотность окрашенных растворов при оптимальной длине волны 320 нм. Измерения проводили в кварцевых кюветах с толщиной слоя 0,3 см.

По методу Бабко определяли условную константу устойчивости комплекса [11]. Для этого в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu(II), 2,0 мл 2,0 моль/л раствора аммиака и 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора БФСГ для создания молярного соотношения [Cu(II)]:[БФСГ]=1:2. Полученный раствор доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Полученные растворы комплексного соединения и холостого опыта разбавляли в 3 и 5 раз. На фоне холостого опыта измеряли оптическую плотность растворов при длине волны 320 нм. Использовали кварцевые кюветы с толщиной слоя 0,1 см для исходных растворов и 0,3 см, 0,5 см для разбавленных в 3, 5 раз растворов.

Молярные соотношения в комплексном соединении [Cu(II)]:[БФСГ] определяли методом Остромысленского–Жоба [12]: в мерную колбу

на 25,0 мл вводили объемы $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворов соли Cu(II), 2,0 мл 2,0 моль/л раствора аммиака и $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворов БФСГ в антибатных соотношениях, поддерживая суммарный объем металла и реагента постоянным и равным 10,00 мл. Полученные растворы доводили дистиллированной водой до метки, тщательно перемешали и измеряли оптическую плотность растворов при длине волны 320 нм в кварцевых кюветах с толщиной слоя 0,3 см на фоне холостого опыта.

Определение влияния сульфата аммония на равновесие комплексного соединения БФСГ с ионами Cu(II): в мерную колбу на 25,0 мл вносили 2,50 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора соли Cu(II), вводили 2,0 мл 2,0 моль/л раствора аммиака и 5,00 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора БФСГ, затем добавляли переменное количество 2,0 моль/л раствора сульфата аммония – 0,0; 0,63; 1,25; 1,88; 2,5 мл. Растворы доводили до метки дистиллированной водой, перемешивали и измеряли оптическую плотность растворов при длине волны 320 нм в кварцевых кюветах с толщиной слоя 0,3 см на фоне холостого опыта [13].

Результаты и обсуждения

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

Природу образующего комплексного соединения ионов Cu(II) с БФСГ в аммиачной среде доказывали в варианте «экстракция-реэкстракция». Степень извлечения (более 90 %) подтверждает образование комплексного соединения ионов Cu(II) с БФСГ в аммиачной среде. Так как в результате реакции образуется

водорастворимый комплекс, то актуально было исследовать реакцию комплексообразования спектрофотометрическим методом для дальнейшей разработки методики определения Cu(II) в продуктах флотации.

Для определения оптимальной длины волны поглощения зарегистрированы и проанализированы спектры поглощения БФСГ и его комплекса с ионами Cu(II) в аммиачной среде. Оптимальная длина волны светопоглощения реагента находится при 250 нм. Максимальное поглощение комплексного соединения БФСГ с ионами Cu(II) находится при длине волны 320 и 440 нм. Оптимальная длина волны составила 320 нм, так как в этой области спектра наблюдается наибольшая чувствительность и воспроизводимость определения (рис. 1).

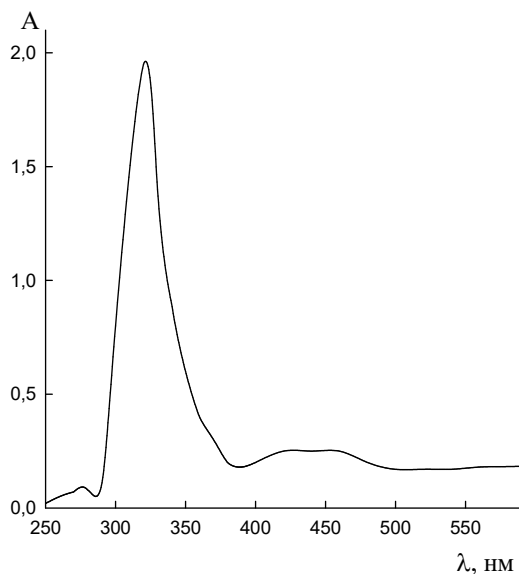


Рис. 1. Спектр поглощения комплексного соединения БФСГ с ионами Cu(II) в аммиачной среде

Для определения влияния кислотности на реакцию комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) исследована зависимость оптической плотности растворов от рН в области существования аммиакатов меди (рис. 2). Оптималь-

ный интервал рН составляет – 10,0 ~ 11,5. Для дальнейших исследований было выбрано значение рН = 10,4, что соответствует 2 мл 2,0 моль/л раствора аммиака.

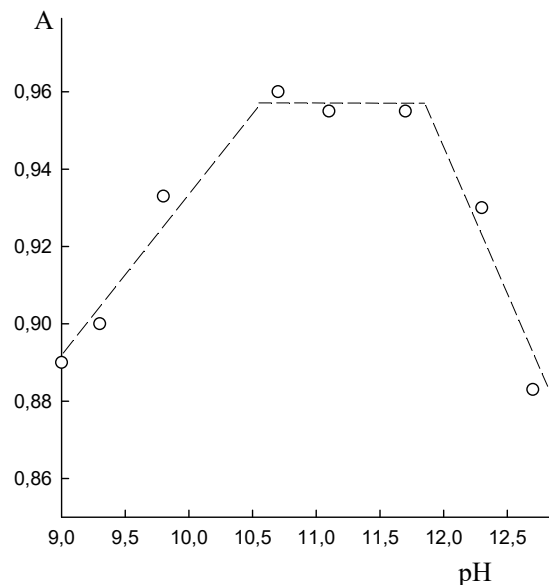


Рис. 2. Влияние $\text{pH}_{\text{равн}}$ на оптическую плотность растворов комплексного соединения БФСГ с ионами Cu(II)

Изучено время развития окраски комплексного соединения БФСГ с ионами Cu(II) в аммиачной среде. Установлено, что комплексное соединение образуется мгновенно, окраска раствора устойчива в течение 20–30 мин.

Исследовано влияние избытка реагента на комплексообразование БФСГ с ионами Cu(II) . На рис. 3 представлена зависимость оптической плотности окрашенных комплексов от концентрации добавленного раствора БФСГ. Анализ кривой насыщения показывает, что молярные соотношения $[\text{Cu(II)}]:[\text{БФСГ}]=1:2$ при оптимальном объеме реагента 5,0 мл.

Истинный молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения БФСГ с ионами Cu(II) в аммиачной среде составил $19389 \text{ см}^2/\text{моль}$.

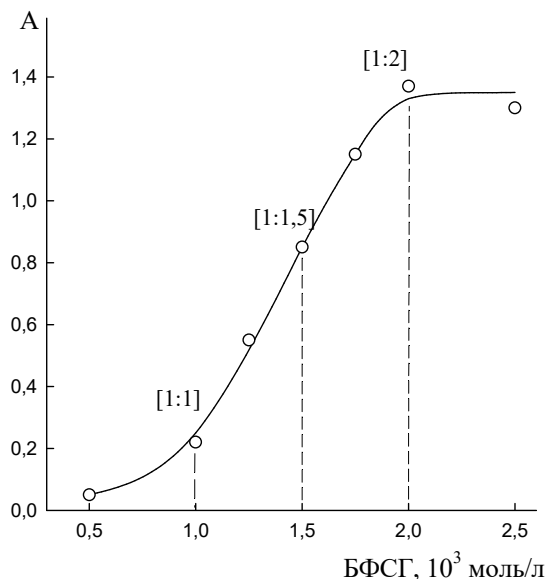


Рис. 3. Влияние избытка реагента на комплексообразование Cu(II) с БФСГ в аммиачной среде: 1,0·10⁻³ моль/л Cu (II)

В оптимальных условиях комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) ($\lambda = 320$ нм, pH=10,4, $V_{\text{БФСГ}}=5,00$ мл) построен градуировочный график. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 0,50 до 1,75 мг Cu(II) в 25 мл раствора (рис. 4). Кажущийся молярный коэффициент составляет 4708 см²/моль.

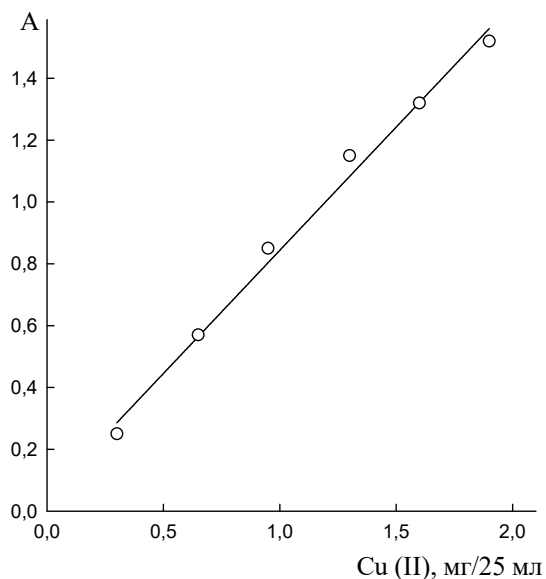


Рис. 4. Градуировочный график для определения Cu(II) с БФСГ в аммиачной среде ($A = 0,7871 \cdot C_{\text{Cu}} + 0,0765$, $R^2 = 0,9918$)

Следующим этапом исследования было установление молярных соотношений [Cu(II)]:[БФСГ]. Ранее по кривой насыщения установлено молярное соотношение [Cu(II)]:[БФСГ] = 1:2. Для подтверждения молярных соотношений кривая насыщения была обработана методом сдвига равновесий [14]. По результатам исследования тангенс угла наклона составляет 1,84, что подтверждает молярное соотношение [Cu(II)]:[БФСГ] = 1:2. Аналогичные данные получены и при обработке кривой насыщения методом пересечения прямых [14].

Результаты, полученные методами изомолярных серий и кондуктометрического титрования аммиаката Cu(II) раствором, свидетельствуют, что образуется комплекс с соотношением [Cu(II)]:[БФСГ]=1:1.

Условная константа устойчивости комплекса БФСГ с ионами Cu(II) в аммиачной среде ($\beta_{\text{MRn}} = 2,45 \cdot 10^{13}$) была определена по методу разбавления Бабко и рассчитана по формуле

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

где q – разбавление; $\Delta = (A - A_q)/A$ – отклонение от основного закона светопоглощения, A и A_q – оптические плотности исходного и разбавленного растворов, C_M – концентрация ионов металлов после разбавления раствора; n – количество координированных лигандов, найденных методом молярных отношений.

Константа устойчивости аммиачного комплекса ионов Cu(II) имеет несколько меньшее значение ($\beta_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 1,07 \cdot 10^{13}$ [15]), что подтверждает приоритетность протекания реакции комплексообразования Cu(II) с исследуемым реагентом.

Сходимость и правильность результатов спектрофотометрических измерений определены методами математической статистики (см. таблицу). Удовлетворительная относительная ошибка фотометрического определения говорит о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов Cu(II) в продуктах после флотационного обогащения.

Оценка правильности и сходимости результатов определения Cu(II) с БФСГ в аммиачной среде
($n = 5, P = 0,95$)

Введено, Cu(II) , мг/25 мл	Найдено Cu(II) , мг/25 мл	S	δ , %
1,2708	1,2831±0,01633	0,01314	1,63

Так как в результате реакции комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) выделяются ионы аммония, то актуально изучить влияние этих ионов на полноту образования комплексного соединения (рис. 5).

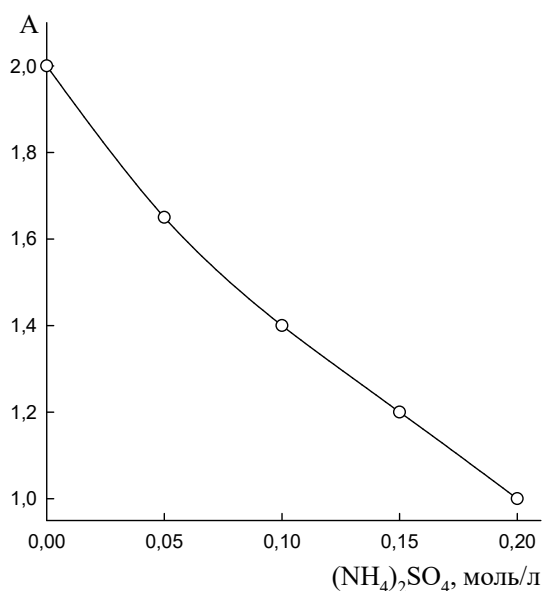


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от концентрации сульфата аммония

Как следует из полученных данных, с повышением концентрации сульфата аммония оптическая плотность окрашенных комплексов уменьшается. Это является следствием гидролиза сульфата аммония и смещением значений рН в более кислую область (9,15–9,50).

Выводы

1. Проведена и изучена спектрофотометрическая реакция ионов Cu(II) с N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразином в аммиачной среде.

2. Зарегистрированы и идентифицированы спектры поглощения БФСГ и его комплекса с ионами Cu(II) . Определены максимальное поглощение и контрастность спектрофотометрической реакции.

3. Изучены оптимальные условия реакции комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) в аммиачной среде – интервал рН образования комплекса; время развития окраски; количество реагента, необходимое для количественного связывания ионов Cu(II) .

4. В оптимальных условиях комплексообразования БФСГ с ионами Cu(II) ($\lambda=320\text{нм}$, рН=10,4, $V_{\text{БФСГ}}=5,0$ мл) построен градуировочный график. Определены интервалы выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера – от 0,5 до 1,75 мг Cu(II) в 25 мл раствора. Кажущийся молярный коэффициент составляет $4708 \text{ см}^2/\text{моль}$.

5. Методами насыщения, сдвига равновесий, пересечения кривых, изомолярных серий и кондуктометрического титрования найдены молярные соотношения – $[\text{Cu(II)}]:[\text{БФСГ}]=1:1, 1:2$. По кривой насыщения вычислен истинный молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения БФСГ с ионами Cu(II) – $19389 \text{ см}^2/\text{моль}$.

6. Условная константа устойчивости исследуемого комплексного соединения, найденная

по методу разбавления Бабко, составляет β_{MRn}
 $= 2,45 \cdot 10^{13}$.

7. Сходимость результатов измерений и относительная погрешность разработанной спектрофотометрической методики определены ме-

тодами математической статистики; относительная ошибка составляет 1,63%.

8. Изучено влияние солей аммония на полноту образования комплексного соединения БФСГ с ионами $Cu(II)$.

Список источников

1. *Мачхошвили Р.И.* Координационные соединения металлов с гидразинами: дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1983. 457 с.
2. *Коган В.А., Зеленцов В.В., Гэрбэлэу Н.В., и др.* Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразина // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2831–2843.
3. *Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радушев 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.
4. *Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г., и др.* Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N'-(*p*-толуолсульфонил)-гидразинами // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 12. С. 2005–2010.
5. *Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А., и др.* Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(*p*-толуол-сульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. № 12. С. 754–759.
6. *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.
7. *Ельчищева Ю.Б., Уланова С.И., Павлов П.Т.* Физико-химические свойства N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 107–116.
8. *Веретенникова О.В.* Арилсульфогидразиды дизамещенных гликолевых кислот и их производные: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1984. 138 с.
9. *Шварценбах Т., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
10. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
11. *Бабко А.К.* Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев: Наукова думка, 1955. 328 с.
12. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
13. *Ельчищева Ю.Б.* Равновесия при комплексообразовании 1,2-диацилгидразинов с ионами цветных металлов. дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 2008. 113 с.
14. *Пешикова В.М., Громова М.И.* Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 280 с.
15. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.

Информация об авторах

Юлия Борисовна Ельчищева, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), analitik1973@mail.ru.

Александра Сергеевна Сорокина, студент, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), sashsorokina@yandex.ru.

Петр Тимофеевич Павлов, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, 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 июня 2023 г.

References

1. Machkhoshvili, R.I. (1983) Coordination compounds of metals with hydrazines, D. Sc. Thesis, Moscow, Russia. (In Russ.).
2. Kogan, V.A., Zelentsov, V.V., Gerbeleu, N.V. and Lukov, V.V. (1986) “Modern concepts of the structure of coordination compounds of transition metals with organic derivatives of hydrazine”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 31, no. 11, pp. 2831–2843 (In Russ.).
3. 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.).
4. 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.).
5. 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.).
6. Elchischeva, 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.).
7. Elchischeva, Yu.B., Ulanova, S.I. and Pavlov, P.T. (2022), “Physicochemical properties of N-(benzoyl)-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 107–116 (In Russ.).
8. Veretennikova, O.V. (1984) Arylsulfohydrazides of disubstituted glycolic acids and their derivatives. Ph. D. Thesis, Perm, Russia. (In Russ.)
9. Schwarzenbach, T. and Flash, G. (1970) Complexometric titration, Chemistry, Moscow (in Russ.).

10. Treibal, R. (1966) Liquid extraction, Chemistry, Moscow (in Russ.).
11. Babko, A.K. (1955) Physicochemical analysis of complex compounds in solutions, Naukova Dumka, Kiev (in Russ.).
12. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986), Practical guidance on photometric methods of analysis, Chemistry, Moscow (in Russ.).
13. Elchischeva, Yu.B. (2008) Equilibrium in the complexation of 1,2-diacylhydrazines with non-ferrous metal ions, Ph. D. Thesis, Perm, Russia. (in Russ.).
14. Peshkova, V.M. and Gromova, M.I. (1976) Absorption spectroscopy in analytical chemistry, Higher School, Moscow. (in Russ.).
15. Lurie, Yu.Yu. (1979) Analytical Chemistry Handbook, Chemistry, Moscow. (in Russ.).

Information about the authors

Yulia B. Elchischeva, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614068), analitik1973@mail.ru.

Alexandra S. Sorokina, student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614068), sashsorokina@yandex.ru.

Petr T. Pavlov, Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 614068), pavlovpt@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 10 May 2023; accepted 30 June 2023

Научная статья

УДК 544.777: 678.744.329

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-160-171>

Изучение влияния температуры и продолжительности гидротермального воздействия на устойчивость акрилатных терполимеров

Наталья Сергеевна Воронина, Ирина Игоревна Лебедева, Антон Игоревич Нечаев, Виктор Александрович Вальцифер, Владимир Николаевич Стрельников

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

Аннотация. Методами динамического светорассеяния, капиллярной вискозиметрии, а также методом ИК-Фурье спектроскопии изучено влияние температуры и длительности гидротермального воздействия на химический состав и структуру акрилатных ионогенных терполимеров акриламида (АА), акрилонитрила (АН) и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСNa) АА–АН–АМПСNa. Установлено, что увеличение продолжительности и температуры воздействия повышает влияние термогидролиза на коллоидные характеристики терполимера, а именно: происходит снижение среднего гидродинамического размера сольватированных макромолекулярных полимерных клубков. Изучена взаимосвязь между химическим составом и структурой исходного терполимера и химическим составом и структурой фрагментов полимеров, образующихся после гидротермального воздействия. Определено, что повышение устойчивости при термогидролизе связано с присутствием в составе боковых групп полимерной цепи нитрильных и сульфонатных заместителей. Показано, что термическому воздействию в первую очередь подвергаются звенья АА и АН акрилатного терполимера. Заметное изменение состава терполимера после термогидролиза наблюдается в течение 5 ч при температуре воздействия 180°C, и в течение 3 ч при 200°C.

Ключевые слова: сополимеры акриламида; АМПСNa; термическое воздействие; гидролиз растворов полимеров; деструкция растворов полимеров; снижение гидродинамического сопротивления.

Для цитирования: Воронина Н.С., Лебедева И.И., Нечаев А.И., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н. Изучение влияния температуры и продолжительности гидротермального воздействия на устойчивость акрилатных терполимеров // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 3. С. 160–171. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-160-171>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-160-171>

Study of the effect of temperature and duration of hydrothermal exposure on the stability of acrylate terpolymers

Natalia S. Voronina, Irina I. Lebedeva, Anton I. Nechaev, Victor A. Valtsifer, Vladimir N. Strelnikov

«Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences» – branch of Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation

Abstract. Dynamic light scattering, capillary viscometry, and IR-Fourier spectroscopy have been used to study the effect of temperature and duration of hydrothermal exposure on the chemical composition and structure of acrylate ionic terpolymers of acrylamide (AA), acrylonitrile (AN), and sodium salt 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPSNa) AA-AN-AMPSNa. It has been established that an increase in the duration and temperature of exposure increases the effect of thermohydrolysis on the colloidal characteristics of the terpolymer, namely, the average hydrodynamic size of the solvated macromolecular polymer coils decreases. A relationship has been established between the chemical composition and structure of the initial terpolymer and the chemical composition and structure of polymer fragments formed after hydrothermal exposure. It has been determined that the increase in stability during thermohydrolysis is associated with the presence of nitrile and sulfonate substituents in the side groups of the polymer chain. It has been shown that the AA and AN units of the acrylate terpolymer are primarily subjected to thermal treatment. A noticeable change in the composition of the terpolymer after thermohydrolysis is observed for 5 hours at an exposure temperature of 180 °C, and for 3 hours at 200 °C.

Key words: acrylamide copolymers; AMPSNa; thermal impact; hydrolysis of polymer solutions; destruction of polymer solutions; reduction of hydrodynamic resistance.

For citation: Voronina, N.A., Lebedeva, I.I., Nechaev, A.I., Valtsifer, V.A. and Strelnikov, V.N. (2023) “Study of the effect of temperature and duration of hydrothermal exposure on the stability of acrylate terpolymers”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 160–171. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-160-171>.



Эффект Томса, связанный со снижением гидродинамических потерь при течении турбулентных водных потоков при введении добавок линейных высокомолекулярных полимеров, нашел широкое применение на практике для интенсификации процессов бурения скважин, а также при применении технологии гидроразрыва пласта. В настоящее время происходит увеличение доли трудно извлекаемых запасов нефти при добыче [1], поэтому активно развивается бурение глубоких и сверхглубоких поисково-разведочных и эксплуатационных нефтегазовых скважин в сложных горно-геологических условиях [2]. Данные условия бурения характеризуются в том числе и высокими температурами в призабойной зоне 90–160°C, что сказывается на рабочих характеристиках всех компонентов буровых растворов.

Как показали исследования, применение полиакриламида при повышенных температурах в качестве добавки, снижающей гидродинамическое сопротивление турбулентных потоков, невозможно вследствие его гидролиза и деструкции [3, 4].

Термостойкость и устойчивость термогидролизу водорастворимых сополимеров определяется химической природой основной цепи полимера, а также боковых заместителей [5, 6]. Более стойкими к условиям температурного воздействия являются сополимеры акриламида с объемными сульфонатными заместителями в боковой цепи [7, 8]. В работе [9] показано, что присутствие 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМПСК) в основной цепи полимера повышает эффективность полиакриламида в качестве агента снижения гидродинамического сопротивления турбулентного потока в капилляре. Исследование термических

превращений в окислительной воздушной среде сополимеров акрилата натрия с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (АМПСNa) в диапазоне от 20 до 500°C установили, что все сополимеры характеризуются устойчивостью к термическому воздействию до 56°C, при этом, в области 225–250°C термическая стабильность возрастает с увеличением содержания звеньев АМПСNa в сополимере [10]. Аналогичные данные получены для сополимеров акриламида и АМПСК [5]. При этом в приведенных исследованиях отсутствуют данные по поведению сополимеров при повышенных температурах в водной среде.

Ранее авторами установлен оптимальный состав терполимера АА–АН–АМПСNa, обеспечивающий его устойчивость к солям кальция после гидротермальной обработки при 180°C в течение 5 ч [11, 12]. Однако отсутствуют данные о влиянии гидротермального воздействия на химический состав и коллоидные характеристики макромолекул, что является определяющим для снижения гидродинамического сопротивления турбулентных водных потоков полимерами.

Таким образом, целью данной работы являлось установление закономерностей деструкции тройного сополимера акриламида, акрилонитрила и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты в разбавленных растворах различных рН при повышенных температурах 180–200°C.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования является акрилатный терполимер акриламида (АА), акрилонитрила (АН) и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (АМПСNa) АА–АН–АМПСNa с соотношением звеньев

[72]:[10]:[18] мол.%, полученный методом радикальной сополимеризации в водном растворе по методике, описанной авторами ранее в исследовании [11]. Полученные сополимеры очищали от остаточных мономеров осаждением из водных растворов в десятикратном избытке ацетона, промывали ацетоном и далее выдерживали в вакуум-сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы.

Термическую стабильность акрилатного терполимера исследовали следующим образом: 1) Готовили разбавленные 1 % растворы терполимера АА–АН–АМПСNa в дистиллированной воде; 2) Полученный раствор терполимера термостатировали в автоклавах в изохорно-изотермических условиях при температурах от 80 до 200°C в течение 0,5-5 ч; 3) После термогидролиза, продукты деструкции терполимера высаждали десятикратным избытком ацетона, трижды промывали ацетоном и этанолом, затем сушили под вакуумом при 60°C до постоянной массы.

Дисперсные характеристики полимерных клубков до и после гидротермального воздействия определяли методом динамического светорассеяния на приборе ZetaPALS (Brookhaven Inst. Co, США). Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения Particle Solutions ver. 3.0 (Brookhaven Inst. Co, США). Измерения среднего диаметра макромолекулярных клубков и их распределение по размерам (индекс полидисперсности PDI) проводили в сильноразбавленных водных растворах (концентрация полимера в растворе составляла менее 0,01 %).

Состав тройных сополимеров АА–АН–АМПСNa до и после гидротермального воздействия определяли по результатам ИК-Фурье

спектроскопии. ИК спектры были получены на спектрометре IFS 66/SBruker в диапазоне 400-4000 см⁻¹, в том числе в режиме НПВО. Образцы для анализа готовили прессованием таблеток с KBr (1 мг образца к 299 мг KBr).

Характеристическую вязкость $[\eta]$ исходного сополимера и продуктов его деструкции после термогидролиза определяли методом капиллярной вискозиметрии в 0,5 М растворе хлорида натрия при 30°C, используя стеклянный вискозиметр ВПЖ-1 с диаметром капилляра $d_k = 0.54$ мм. На основании измерений строили линейные концентрационные зависимости

$$\frac{\eta_{уд.}}{C_n} = f(C_n)$$

где C_n – концентрация полимера. При экстраполяции полученных прямых к нулевой концентрации находили характеристическую вязкость полимера:

$$[\eta] = \lim \left(\frac{\eta_{уд.}}{C_n} \right), \text{ при } C_n \rightarrow 0.$$

Результаты и их обсуждение

Все исследования проводили с термостойким [13] водорастворимым терполимером, содержащим 72 мол.% АА, 10 мол.% АН и 18 мол.% АМПСNa, с исходной характеристической вязкостью 380 мл/г, и средним размером макромолекулярных клубков 4170±54 нм.

Механизм разрушения терполимера АА–АН–АМПСNa в условиях термического воздействия на его растворы связан с изменением химической структуры макромолекул, обусловленным процессами термогидролиза и термодеструкции.

Методом динамического светорассеяния в сильноразбавленных растворах были проведены исследования влияния температуры и дли-

тельности гидротермального воздействия на эффективный диаметр сольватированных макромолекулярных клубков акрилатных ионогенных терполимеров АА–АН–АМПСNa (рис. 1). Увеличение температуры термогидролиза приводит к снижению значений характеристической вязкости (табл. 1), что связано с деструкцией полимерных клубков вследствие их термогидролиза. Как видно из полученных данных до температуры порядка 120°C изменения среднего размера макромолекулярных клубков практически не происходит. При дальнейшем повышении температуры от 140 до 200°C существенно начинает снижаться средний размер полимерных клубков. Так при 140°C значение составляет 2747 нм, а при 200°C уже всего лишь 1082 нм, что в 3 раза меньше среднего размера клубков исходного терполимера.

Влияние увеличения длительности гидротермального воздействия на коллоидные характеристики макромолекулярных клубков также оценивали по скорости изменения характеристической вязкости в процессе гидротермального воздействия при температурах 180 и

200°C, для которых наиболее полно протекает термогидролиз звеньев АА и АН терполимера (табл. 2, рис. 1). Из полученных данных можно сделать вывод, что скорость изменения характеристической вязкости увеличивается с повышением температуры гидротермального воздействия от 180 до 200°C, что в сумме с уменьшением значений характеристической вязкости при данных температурах можно рассматривать как усиление термодеструкции при повышении температуры гидротермального воздействия.

Таблица 1.

Влияние температуры термогидролиза на параметры терполимера

Температура гидротермального воздействия, °С	Характеристическая вязкость [η], мл г ⁻¹	Эффективный диаметр макромолекулярных клубков, нм
80	338	3103
100	316	3168
120	273	3489
140	251	2747
160	219	2536
180	186	2381
200	124	1082

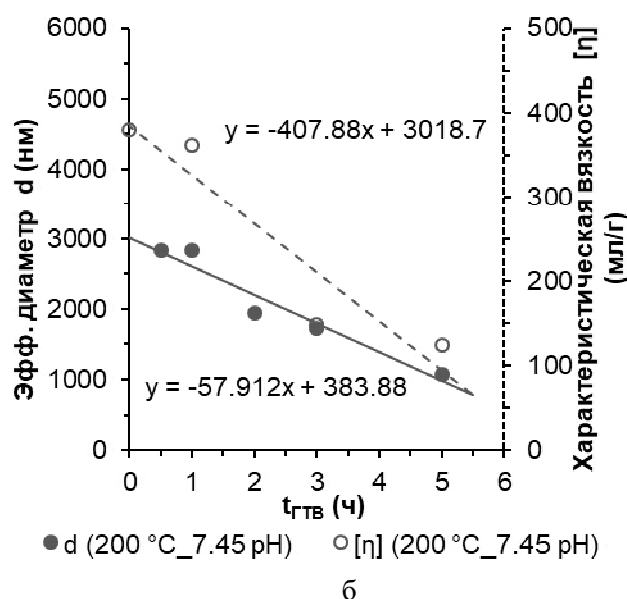
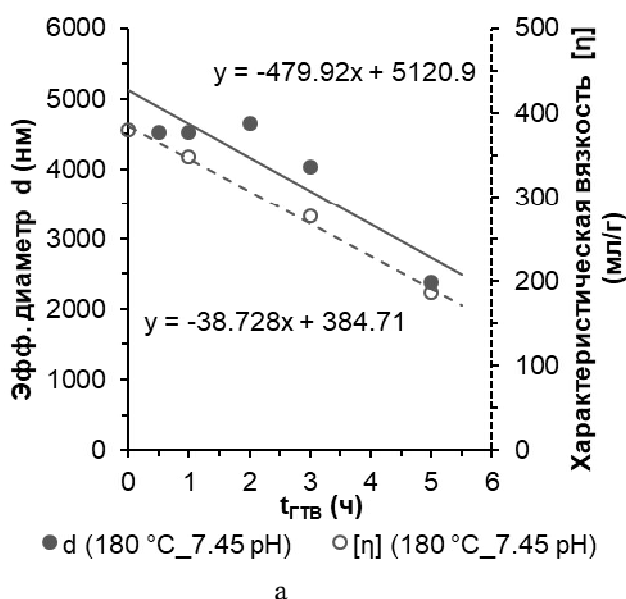


Рис. 1. Зависимости эффективного диаметра и характеристической вязкости растворов акрилатного терполимера АА–АН–АМПСNa от времени гидротермального воздействия при температурах 180 и 200°C

Таблица 2.

Скорость термодеструкции акрилатного терполимера АА–АН–АМПСNa при гидротермальном воздействии

Скорость термодеструкции			
по изменению характеристической вязкости (мл·г ⁻¹ ·ч ⁻¹)		по изменению эффективного диаметра (нм·ч ⁻¹)	
180°С	200°С	180°С	200°С
38,428	57,912	479,92	407,88

Из анализа зависимостей характеристической вязкости раствора $[\eta]$ от времени следует, что уменьшение вязкости разбавленных растворов терполимера при 180 и 200°С является необратимым процессом. Экспериментальные данные показывают, что скорость деструкции растет с увеличением температуры. Характер изменения зависимости $[\eta]$ от времени при температурах воздействия 180 и 200°С свидетельствует о снижении скорости деструкции с увеличением продолжительности воздействия. Это может быть объяснено уменьшением молекулярной массы продуктов термодеструкции, по-

скольку скорость разрушения макромолекул уменьшается с понижением их молекулярной массы.

Полученные зависимости изменения среднего размера сольватированных макромолекулярных клубков от температуры и времени термогидролиза достаточно хорошо коррелируют с изменением средневязкостной молекулярной массы от температуры.

Изменение химического состава акрилатного терполимера в условиях термического воздействия на его растворы происходит вследствие протекания гидролиза функциональных групп звеньев АА, АН, АМПСNa.

Исследование влияния температуры и продолжительности термогидролиза на химический состав акрилатного терполимера были проведены методом ИК спектроскопии.

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного акрилатного терполимера, а также гидротермально обработанных образцов терполимера при температурах от 100 до 200°С.

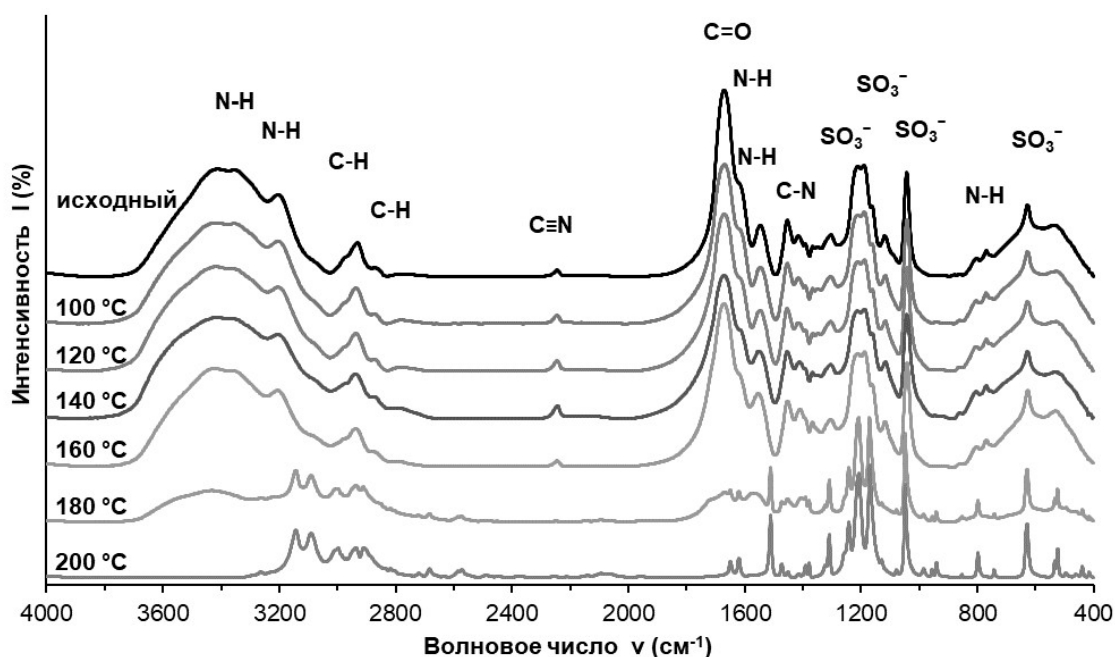


Рис. 2. ИК спектры акрилатного терполимера АА–АН–АМПСNa, до и после гидротермального воздействия при различных температурах среды

В ИК спектре исходного терполимера наблюдаются характерные полосы поглощения звеньев АА, АН и АМПСНа: п.п. при 1672 см^{-1} – валентные колебания карбонильной группы C=O (амидная полоса I); п.п. при 3352 см^{-1} и 3207 см^{-1} – валентные антисимметричные и симметричные колебания группы N–H первичного амида; п.п. при 1617 см^{-1} – деформационные колебания N–H первичного амида (амидная полоса II); п.п. при 1547 см^{-1} – деформационные колебания N–H вторичного амида (амидная полоса II); п.п. при 1416 см^{-1} – колебания группы C–N; п.п. при 771 см^{-1} – деформационные внеплоскостные колебания N–H (амид V); C≡N колебания в акрилонитриле при 2245 см^{-1} ; п.п. при 1188 см^{-1} и 1043 см^{-1} – валентные симметричные и асимметричные колебания S=O; п.п. при 625 см^{-1} – валентные колебания S–O; п.п. при 1217 см^{-1} валентные колебания SO₂; п.п. при $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания OH групп; п.п. при 2933 см^{-1} – валентные колебания –CH₃ [14] [15].

Из рис. 2 видно, что при проведении процесса гидротермальной обработки акрилатного терполимера до температур порядка 120°C никаких изменений в химическом составе не наблюдается. Из представленных данных видно, что при повышении температуры термогидролиза вплоть до 160°C не происходит образования новых химических соединений, меняются только интенсивности и соотношения существующих п.п. Необходимо отметить, что снижается интенсивность п.п. при 1619 и 3208 см^{-1} (N–H, амид II) по отношению к п.п. 1670 см^{-1} (C=O) и п.п. 2938 см^{-1} (C–H), что обусловлено превращением амидной группы в карбоксильную под действием термогидролиза. После гидротермальной обработки терполимеров, п.п. при

2240 см^{-1} , характеризующая присутствие в составе полимера нитрильных групп, остается вплоть до 160°C . При достижении 180°C наблюдается резкое изменение химического состава, полностью пропадают амидные группы, а также практически пропадают карбоксильные и гидроксильные. В составе сополимеров остаются только сульфогруппы, углеродная основная цепь и метильные заместители. При 200°C в ИК спектре сополимера карбоксильные и гидроксильные группы отсутствуют полностью. Без изменений в интенсивности вне зависимости от температуры остаются также п.п. 627 , 1042 , 1187 и 1212 см^{-1} характеризующие сульфогруппу.

Из ИК спектров продуктов деструкции исходного акрилатного терполимера при различной продолжительности воздействия, полученных методом НПВО (рис. 3), видно, что при температуре 180°C в течение $0,5\text{--}3$ ч во всем диапазоне рН наблюдается только изменение интенсивности п.п. и их соотношения. Так, у п.п. при 1670 см^{-1} появляется плечо при п.п. 1720 см^{-1} , отвечающее связи C=O карбоксильной группы. Наблюдается рост интенсивности п.п. при 1552 см^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям связи C=O карбоксилат аниона, относительно п.п. 1667 см^{-1} (C=O, амид I), снижается интенсивность п.п. при 1617 и 3207 см^{-1} (N–H, амид II) по отношению к п.п. 1670 см^{-1} (C=O) и п.п. 2938 см^{-1} (C–H), что обусловлено превращением амидной группы в карбоксильную в процессе термогидролиза. В ИК спектрах, полученных методом НПВО, слабо разрешены п.п. в диапазоне $2200\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, характерные для нитрильных групп, что обусловлено ограничениями методики эксперимента (ИК спектры сняты для свежесозданных терполимеров в режиме НПВО). При уве-

личении продолжительности воздействия до 5 ч наблюдается существенное изменение ИК-спектра терполимера. Пропадает п.п., характерная для амидной связи в звеньях АА при 1617 см^{-1} (N–H, амид II). Также происходит смещение п.п. C=O при 1672 см^{-1} в область более высоких волновых чисел, что говорит о

полном превращении амидной группы в карбоксильную. При температуре воздействия 200°C заметные изменения в ИК-спектрах, обусловленные термогидролизом АА звеньев терполимера, наблюдаются уже после изотермической выдержки в течение 3 ч во всем диапазоне pH.

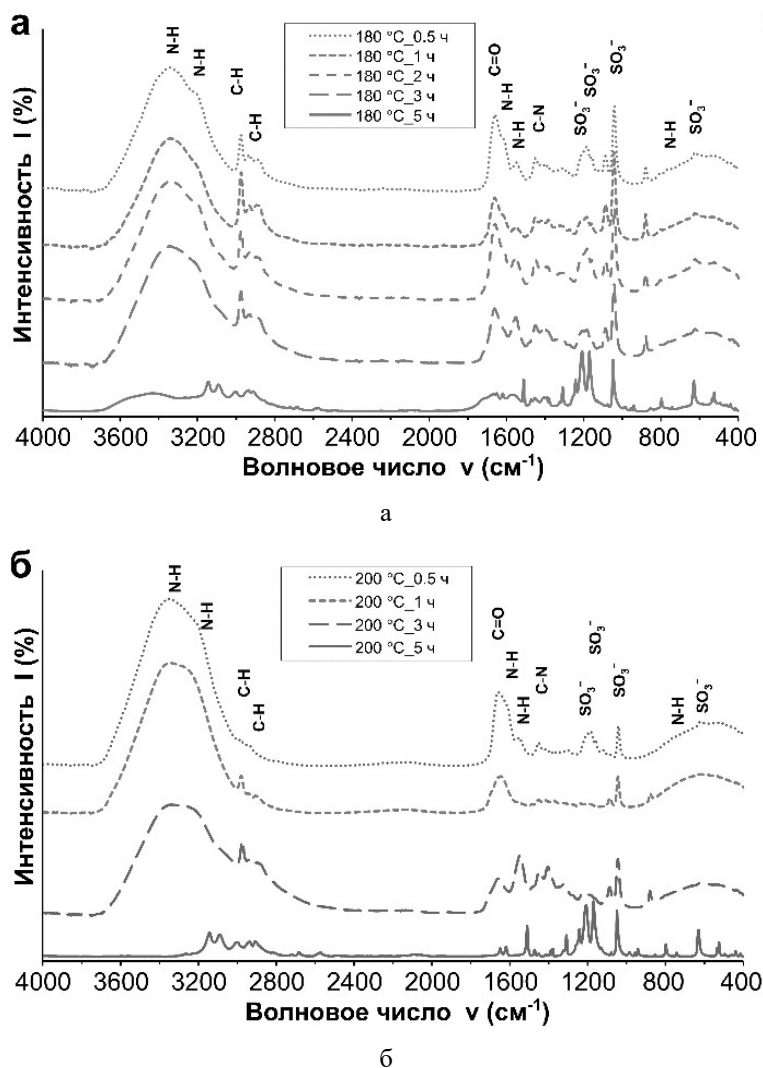


Рис. 3. ИК-спектры НПВО акрилатного терполимера АА–АН–АМПСNa после гидротермального воздействия при 180°C (а) и 200°C (б)

Кроме того, в результате усиления термогидролиза при повышении продолжительности и температуры гидротермального воздействия частично гидролизуются звенья АМПСNa. В ИК спектрах это проявляется как уменьшение относительной интенсивности п.п. сульфогрупп ($627, 1042, 1187$ и 1212 см^{-1}). Удаление объем-

ного бокового сульфонатного заместителя может приводить к изменению пространственной структуры макромолекул терполимера.

Заключение

Общая степень гидролиза терполимера АА–АН–АМПСNa, за счет гидролиза звеньев АА, уменьшается с ростом содержания исходных

кислотных АМПСNa и нитрильных АН звеньев в терполимере, что, по всей видимости, связано как с высокой энергией нитрильной связи – $C\equiv N$, так и с электростатическим фактором сильной кислотной $-SO_3^-$ группы в составе мономера АМПСNa. АМПСNa обладает геминальной диметильной группой, которая более прочно связывается с основной цепью полимера. Такая конфигурация может размещать отрицательно заряженную сульфонатную группу в непосредственной близости от соседней амидной группы, что приводит к усиленному отталкиванию атакующего при гидролизе гидроксид-аниона от амидной группы.

Термогидролизу в первую очередь подвергаются звенья АА и АН терполимера. Показано, что при повышении температуры термогидролиза вплоть до $160^\circ C$ не происходит образования новых химических соединений из синтезированного терполимера. При температуре воздействия $180^\circ C$ заметное изменение состава терполимера, обусловленное термогидролизом

АА и АН звеньев, наблюдается после изотермической выдержки в течение 5 ч, при температуре $200^\circ C$ – 3 ч. Состав сополимеров приближается к АК-АМПСNa.

Установлено, что под влиянием термогидролиза происходит не только изменение химического состава сополимера, но и его частичная деструкция. Определено, что увеличение продолжительности и температуры воздействия повышает влияние термогидролиза на коллоидные характеристики терполимера, а именно: происходит снижение среднего гидродинамического размера сольватированных макромолекулярных полимерных клубков.

Оценка изменения характеристической вязкости продуктов деструкции терполимера АА-АН-АМПСNa позволяет предположить, что термическое воздействие на его растворы также приводит к частичной термодеструкции основной полимерной цепи, что усиливается с ростом температуры воздействия до $200^\circ C$ и продолжительности до 5 ч.

Список источников

1. Иванов К. С. «Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года» и задачи уральской геологии // Уральский геологический журнал. 2020. № 4. С. 3–18.
2. Егоров Н. Г. Бурение скважин в сложных геологических условиях. Тула: Гриф и К. 2006. 301 с.
3. Kamel A., Shah S.N. Effects of salinity and temperature on drag reduction characteristics of polymers in straight circular pipes // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2009. Vol. 67, № 1–2. P. 23–33.
4. Zhang K., Lim G. H., Choi H. J. Mechanical degradation of water-soluble acrylamide copolymer under a turbulent flow: Effect of molecular weight and temperature // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016. Vol. 33. P. 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.031>.
5. Limpariyoon N., Seetapan N., Kiatkamjornwong S. Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid and associated sodium salt superabsorbent copolymer nanocomposites with mica as fire retardants // Polymer Degradation and Stability. 2011. Vol. 96, № 6. P. 1054–1063.
6. Jouenne S. Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2020. Vol. 195. P. 107545. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107545>.

7. *Beteta A., Nurmi L., Rosati L. et al.* Impact of acrylate and 2-acrylamido-tertiary-butyl sulfonic acid content on the enhanced oil recovery performance of synthetic polymers // *SPE Journal*. 2021. Vol. 26, № 4. P. 2092–2113. <https://doi.org/10.2118/200441-PA>.

8. *Kelland M. A.* Production chemicals for the oil and gas industry. London, New York: CRC Press. 2014.

9. *Le Brun N., Zadrazil, I., Norman, L., et al.* On the drag reduction effect and shear stability of improved acrylamide copolymers for enhanced hydraulic fracturing // *Chemical Engineering Science*. 2016. Vol. 146. P. 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.009>.

10. *Шевцова С. А., Шевцова, С. А., Кухтинова, Н. Н., Куренков, А. В. и др.* Термические свойства сополимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия с акрилатом натрия // *Вестник Казанского технологического университета*. 2010. № 8. С. 76–81.

11. *Нечаев А. И., Лебедева И.И., Вальцифер В.А., и др.* Исследование влияния состава тройного сополимера акриламида, нитрила акриловой кислоты и 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты на его устойчивость к термосолевым агрессиям // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89, № 8. С. 1047–1053.

12. *Nechaev A.I., Voronina N.S., Strelnikov V.N., et al.* Drag reduction by acrylate copolymers under thermohydrolysis // *Polymer Journal*. 2022. Vol. 54. P. 1029–1038. <https://doi.org/10.1038/s41428-022-00649-5>.

13. *Нечаев А. И., Горбунова М.Н., Лебедева И.И. и др.* Исследование радикальной полимеризации и структуры противотурбулентных терполимеров на основе акриламида, акрилонитрила и 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90, № 9. С. 1234–1242.

14. *Kolek E., Šimko P., Šimon P. et al.* Confirmation of polymerisation effects of sodium chloride and its additives on acrylamide by infrared spectrometry // *Journal of Food and Nutrition Research*. 2007. V. 46, № 1. P. 39–44.

15. *Rosa F., Bordado J., Casquilho M.* Hydrosoluble copolymers of acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid). Synthesis and characterization by spectroscopy and viscometry // *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. V. 87, № 2. P. 192–198.

Информация об авторах

Наталья Сергеевна Воронина, кандидат химических наук, научный сотрудник, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (614013, Россия, Пермь, Ак. Королева, 3), e-mail: voronina.n@itcras.ru

Ирина Игоревна Лебедева, кандидат химических наук, научный сотрудник, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (614013, Россия, Пермь, Ак. Королева, 3), lebedeva.i@itcras.ru

Нечаев Антон Игоревич, кандидат химических наук, научный сотрудник, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального

исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (614013, Россия, Пермь, Ак. Королева, 3), nechaev.a@itcras.ru

Вальцифер Виктор Александрович, доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (614013, Россия, Пермь, Ак. Королева, 3), valtsiferv@mail.ru

Стрельников Владимир Николаевич, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, директор, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук (614013, Россия, Пермь, Ак. Королева, 3), svn@itcras.ru

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-43-596014-р_НОЦ_Пермский край

Благодарности

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 8 сентября 2023 г.; принята к публикации 12 сентября 2023 г.

References

1. Ivanov, K. S. (2020) «Strategija razvitija mineral'no-syr'evoj bazy Rossijskoj Federacii do 2035 goda» i zadachi ural'skoj geologii ["Strategy for the development of the mineral resource base of the Russian Federation until 2035" and the tasks of the Ural geology], *Ural'skij geologicheskij zhurnal*, no.4, pp. 3–18. (in Russ.)
2. Egorov, N. G. (2006) *Burenje skvazhin v slozhnyh geologicheskikh uslovijah* [Drilling wells in difficult geological conditions], Tula, Grif i K. (in Russ.)
3. Kamel, A. and Shah, S. N. (2009) “Effects of salinity and temperature on drag reduction characteristics of polymers in straight circular pipes”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 67, pp. 23–33.
4. Zhang, K., Lim, G. H. and Choi, H. J. (2016) “Mechanical degradation of water-soluble acrylamide copolymer under a turbulent flow: Effect of molecular weight and temperature”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 33, pp. 156–161.
5. Limpanyoon, N., Seetapan, N. and Kiatkamjornwong, S. (2011) “Acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid and associated sodium salt superabsorbent copolymer nanocomposites with mica as fire retardants”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, no. 6, pp. 1054–1063.
6. Jouenne, S. (2020) “Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 195, p. 107545.

7. Beteta, A., Nurmi, L., Rosati, L., Hanski, S., McIver, K., Sorbie, K. and Toivonen, S. K. (2021) “Impact of Acrylate and 2-Acrylamido-Tertiary-Butyl Sulfonic Acid Content on the Enhanced Oil Recovery Performance of Synthetic Polymers”, *SPE Journal*, vol. 26, no. 4, pp. 2092–2113.
8. Kelland, M. A. (2014) *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*. 2nd ed. BocaRaton, London, NewYork: CRC Press.
9. Le Brun, N., Zadrazil, I., Norman, L., Bismarck, A. and Markides, C.N. (2016) “On the drag reduction effect and shear stability of improved acrylamide copolymers for enhanced hydraulic fracturing”, *Chemical Engineering Science*, vol. 146, pp. 135–143.
10. Shevtsova, S. A., Kuhtinova, N.N., Kurenkov, A.V. and Kurenkov, V.F. (2010) “Termicheskie svoystva sopolimerov 2-akrilamido-2-metilpropansul'fonata natrija s akrilatom natrija [Thermal properties of copolymers of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate with sodium acrylate]”, *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*, no. 8, pp. 76–81. (in Russian)
11. Nechaev, A.I., Lebedeva, I.I., Val'tsifer, V.A. and Strel'nikov, V.N. (2016) “Influence of the composition of acrylamide–acrylonitrile–2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid terpolymer on its resistance to high temperatures and salts”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 89, no. 8, pp. 1296–1301.
12. Nechaev, A.I., Voronina, N.S., Strelnikov, V.N. and Valtsifer, V.A. (2022) “Drag reduction by acrylate copolymers under thermohydrolysis”, *Polymer Journal*, vol. 54, no. 8, pp. 1029–1038.
13. Nechaev, A. I., Gorbunova, M.N., Lebedeva, I.I., Val'tsifer, V.A. and Strel'nikov, V.N. (2017) “Synthesis by radical polymerization and structure of drag reducing terpolymers based on acrylamide, acrylonitrile, and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 90, no. 9, pp. 1524–1531.
14. Kolek, E., Simko, P., Simon, P. and Gatial, A. (2007) “Confirmation of polymerisation effects of sodium chloride and its additives on acrylamide by infrared spectrometry”, *Journal of Food and Nutrition Research*, vol. 46, no. 1, pp. 39–44.
15. Rosa, F., Bordado, J. and Casquilho, M. (2003) “Hydrosoluble copolymers of acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid). Synthesis and characterization by spectroscopy and viscometry”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, no. 2, pp. 192–198.

Information about the authors

Natalia S. Voronina, Candidate of Chemistry Science, Researcher, «Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences» – branch of Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Ak. Korolev str., Perm, 614013, Russia), voronina.n@itcras.ru

Irina I. Lebedeva, Candidate of Chemistry Science, Researcher, «Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences» – branch of Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Ak. Korolev str., Perm, 614013, Russia), lebedeva.i@itcras.ru

Anton I. Nechaev, Candidate of Chemistry Science, Researcher, «Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences» – branch of Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Ak. Korolev str., Perm, 614013, Russia), nechaev.a@itcras.ru

Victor A. Valtsifer, Doctor of Technical Sciences, Professor, Deputy director for science, «Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences» – branch of Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Ak. Korolev str., Perm, 614013, Russia), valtsiferv@mail.ru

Vladimir N. Strelnikov, Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director, «Institute of Technical Chemistry Ural Branch of the Russian Academy of Sciences» – branch of Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Ak. Korolev str., Perm, 614013, Russia), svn@itcras.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 8 September 2023; accepted 12 September 2023

Научная статья

УДК 541.138.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-172-182>

Сопротивление переноса заряда в реакции выделения водорода при выполнении изотермы Темкина

Владимир Иванович Кичигин, Анатолий Борисович Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Изучены свойства сопротивления переноса заряда R_1 как функции перенапряжения η для реакции выделения водорода, протекающей по механизму Фольмера–Гейровского при адсорбции атомарного водорода согласно изотерме Темкина. В случае $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$ (где k_i^0 – константы скорости стадий при $\eta = 0$) на $\lg R_1, \eta$ -кривой имеется минимум и максимум. С увеличением фактора неоднородности поверхности f минимум смещается к более низким потенциалам электрода, область минимума расширяется. По полуширине минимума можно определить значение f . При очень малых и очень высоких степенях заполнения $\lg R_1, \eta$ -зависимость проявляет такие же закономерности, как для изотермы Ленгмюра.

Ключевые слова: реакция выделения водорода; изотерма Темкина; сопротивление переноса заряда.

Для цитирования: Кичигин В.И., Шеин А.Б. Сопротивление переноса заряда в реакции выделения водорода при выполнении изотермы Темкина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 3. С. 172–182. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-172-182>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-172-182>

The charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction with the Temkin adsorption isotherm

Vladimir I. Kichigin, Anatoliy B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The charge transfer resistance R_1 versus overpotential η relations were studied for the hydrogen evolution reaction that proceeds through the Volmer–Heyrovsky mechanism with adsorbed hydrogen atoms obeying the Temkin isotherm. In the case $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$ (where k_i^0 are the rate constants of the steps at $\eta = 0$), $\log R_1$ - η curve has a minimum and a maximum. As the surface heterogeneity factor f increases the minimum shifts to lower electrode potentials and the region of minimum becomes wider. The f value can be estimated from the full width at half minimum. At very low and very high coverage, $\log R_1$ - η curves show the same behavior as that for the Langmuir isotherm

Key words: hydrogen evolution reaction; Temkin isotherm; charge transfer resistance.

For citation: Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2023) “The charge transfer resistance in the hydrogen evolution reaction with the Temkin adsorption isotherm”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 172–182. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-172-182>.

Существенное влияние на кинетику электрокаталитических процессов, в том числе реакции выделения водорода (РВВ), оказывает вид изотермы адсорбции промежуточного продукта реакции [1–4]. Основные адсорбционные изотермы, которые используются при анализе кинетики РВВ, – изотермы Ленгмюра, Фрумкина и Темкина. Для электросорбции водорода $H^+ + e \leftrightarrow H_{ads}$ электрохимическая изотерма [3, 5] Ленгмюра может быть записана в виде:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{H^+} \exp(-FE/RT), \quad (1)$$

где θ – степень заполнения поверхности электрода адсорбированным атомарным водородом, $K = k_1^0/k_{-1}^0$ – константа равновесия, k_1^0 и k_{-1}^0 – константы скорости электросорбции в прямом и обратном направлении, соответственно, при равновесном потенциале, C_{H^+} – объемная концентрация ионов водорода в растворе, E – потенциал электрода. Изотерма Фрумкина имеет вид:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(g\theta) = KC_{H^+} \exp(-FE/RT), \quad (2)$$

где g – параметр взаимодействия между частицами в адсорбционном слое ($g > 0$ соответствует отталкивательному взаимодействию, $g < 0$ соответствует притяжению между частицами). Изотерму Темкина можно представить в виде:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(f\theta) = KC_{H^+} \exp(-FE/RT), \quad (3)$$

где f – фактор неоднородности поверхности. В этой форме изотерма Темкина эквивалентна изотерме Фрумкина. Однако часто рассматривают только область средних заполнений ($0,2 < \theta < 0,8$), для которой считают $\theta/(1-\theta) \approx 1$. В этом случае получается логарифмическая изотерма:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(KC_{H^+}) - \frac{FE}{fRT}. \quad (4)$$

Кинетика РВВ наиболее подробно рассмотрена в условиях применимости изотермы Ленгмюра [6,7]. Также значительно число работ, в которых рассматриваются стационарные вольт-амперные кривые для РВВ при выполнении изотермы Фрумкина [8,9] и изотермы Темкина или логарифмической изотермы [10–13]. Показано, что в случае логарифмической изотермы адсорбции тафелевский наклон b имеет характерное значение $\sim 0,06$ В [10] при квазиравновесной реакции Фольмера. Согласно [13], величина b изменяется в широких пределах в зависимости от константы равновесия для реакции Фольмера.

Импеданс РВВ анализировался преимущественно в рамках ленгмюровской изотермы адсорбции водорода [14], а импедансные характеристики РВВ при выполнении изотерм Фрумкина или Темкина недостаточно изучены.

Был предложен метод анализа фазового сдвига для определения зависимости θ от потенциала электрода и установления вида изотермы адсорбции водорода [15]. В то же время показано, что связь между фазовым углом импеданса и заполнением отсутствует [16].

В работе [17] в качестве критерия применимости изотермы Ленгмюра или Темкина была использована величина сдвига $\eta, \lg(1/R_p)$ -зависимости относительно поляризационной $\eta, \lg i$ -кривой; R_p – поляризационное сопротивление (сумма двух сопротивлений $R_1 + R_2$ в эквивалентной схеме для РВВ, рис. 1). Согласно [17], при величине сдвига $\sim 1,25$ применима изотерма Ленгмюра, а при величине сдвига $\sim 1,85$ – изотерма Темкина. Однако следует отметить, что в отсутствие диффузионных огра-

ничений указанный сдвиг определяется только величиной тафелевского наклона, знание которой недостаточно для того, чтобы сделать вывод о виде адсорбционной изотермы.

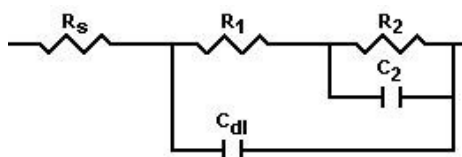


Рис.1. Эквивалентная электрическая схема

Авторы работы [18] предложили критерии для механизмов РВВ, основанные на анализе спектров импеданса, в условиях применимости логарифмической изотермы; рассмотрены механизмы Фольмера–Гейровского и Фольмера–Тафеля. Характерным признаком кинетики РВВ при логарифмической изотерме является независимость двух параметров эквивалентной схемы (R_1 и C_2 , см. рис. 1) от потенциала электрода в области квазиравновесной реакции Фольмера. В дальнейшем были рассмотрены некоторые импедансные характеристики РВВ

$$-\frac{i_1}{F} = k_1^0(1-\theta)\exp\left(-\frac{\alpha_1 F \eta}{RT}\right)\exp(-\alpha_1 f \theta) - k_{-1}^0 \theta \exp\left(\frac{\beta_1 F \eta}{RT}\right)\exp(\beta_1 f \theta) =$$

$$= k_1(1-\theta)\exp(-\alpha_1 f \theta) - k_{-1} \theta \exp(\beta_1 f \theta) \quad (5)$$

и для реакции Гейровского

$$-\frac{i_2}{F} = k_2^0 \theta \exp\left(-\frac{\alpha_2 F \eta}{RT}\right)\exp(\alpha_2 f \theta) - k_{-2}^0(1-\theta)\exp\left(\frac{\beta_2 F \eta}{RT}\right)\exp(-\beta_2 f \theta) =$$

$$k_2 \theta \exp(\alpha_2 f \theta) - k_{-2}(1-\theta)\exp(-\beta_2 f \theta) \quad (6)$$

Здесь η – перенапряжение, k_i^0 – константы скорости стадий при $\eta = 0$, k_i – константы скорости при данном η , θ – стационарная степень заполнения поверхности электрода атомарным водородом, α_i – коэффициент переноса, $\beta_i = 1 - \alpha_i$. Кроме экспонент, содержащих $f \theta$, в кинетические уравнения входят множители θ и $(1 - \theta)$. Такая форма уравнений более точно описывает кинетику стадий РВВ во всем интервале степе-

для случаев не только линейного, но и нелинейного изменения теплоты адсорбции водорода на электроде с заполнением поверхности атомами водорода [19]. Было установлено, что без использования упрощения $\theta(1 - \theta) \approx 1$ вместо области независимости R_1 и C_2 от потенциала наблюдается область с малыми, но ненулевыми наклонами $d \lg R_1 / dE$ и $d \lg C_2 / dE$. Таким образом, критерии [18] для логарифмической изотермы адсорбции на практике могут не выполняться. Имеется необходимость более детального исследования импеданса РВВ при не ленгмюровской адсорбции водорода. Цель данной работы – изучить свойства сопротивления переноса заряда в реакции выделения водорода в условиях применимости изотермы Темкина при различных соотношениях констант скорости стадий.

Результаты и обсуждение

С учетом (3) запишем уравнения для плотности тока стадий РВВ для реакции Фольмера:

ни заполнения. При $f = 0$ уравнения (5) и (6) переходят в простые уравнения, справедливые при адсорбционной изотерме Ленгмюра.

Введем также обозначения:

$$k_{1,f} = k_1 \exp(-\alpha_1 f \theta); \quad (7)$$

$$k_{-1,f} = k_{-1} \exp(\beta_1 f \theta) \quad (8) \quad k_{2,f} = k_2 \exp(\alpha_2 f \theta); \quad (9)$$

$$k_{-2,f} = k_{-2} \exp(-\beta_2 f \theta). \quad (10)$$

Величины $k_{1,f}$, $k_{-1,f}$, $k_{2,f}$, $k_{-2,f}$ можно назвать кажущимися константами скорости [12].

Исходя из (5) и (6) можно записать выражение

$$\frac{1}{R_{ct}} = \left(\frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{\theta} = \frac{F^2}{RT} [\alpha_1 k_1 (1-\theta) \exp(-\alpha_1 f \theta) + \beta_1 k_{-1} \theta \exp(\beta_1 f \theta) + \alpha_2 k_2 \theta \exp(\alpha_2 f \theta) + \beta_2 k_{-2} (1-\theta) \exp(-\beta_2 f \theta)]. \quad (11)$$

В обычно используемой при изучении РВВ эквивалентной схеме (рис. 1) сопротивление переноса заряда R_{ct} соответствует сопротивлению R_1 .

$$k_1(1-\theta) \exp(-\alpha_1 f \theta) - k_{-1} \theta \exp(\beta_1 f \theta) - k_2 \theta \exp(\alpha_2 f \theta) + k_{-2} (1-\theta) \exp(-\beta_2 f \theta) = 0. \quad (12)$$

Уравнение (12) решали численным методом. При проведении расчетов задавали три константы скорости (k_1^0 , k_{-1}^0 , k_2^0), четвертая константа скорости не является независимой и определяется из равенства $k_1^0 k_2^0 = k_{-1}^0 k_{-2}^0$ [6].

При исследовании РВВ нередко обнаруживается соотношение констант скорости k_1^0 , $k_{-1}^0 \gg k_2^0$, k_{-2}^0 ; при этом в области малых перенапряжений реакция Фольмера является квазиравновесной. При таком соотношении констант скорости стадий на $\lg R_1, \eta$ -зависимости могут присутствовать минимум и максимум [20], если выполняется изотерма Ленгмюра. При переходе от изотермы Ленгмюра к изотерме Темкина минимум и максимум сохраняются, но происходят значительные изменения (рис. 2). По мере увеличения фактора неоднородности f область минимума расширяется, и минимум смещается к более отрицательным η . Положение максимума почти не изменяется, но максимум понижается и при достаточно большом f исчезает. При использовании логарифмической шкалы для R_1 полуширину пика (ширину на уровне половины высоты пика) можно определить как ширину пика на уровне, отстоящем от точки экстремума на $\lg 2 \approx 0,3$. Полуширина области максимума и области минимума при выполнении изотермы Ленгмюра одинакова и составляет $W_L \approx 0,13$ В. Расчетные значения

сопротивления переноса заряда:

Стационарная степень заполнения θ поверхности электрода адсорбированным водородом находится из условия $i_1 = i_2$, то есть решением уравнения

уширения области минимума $W_T - W_L$ изменяются пропорционально f с наклоном $\sim 0,024$ В; здесь W_T – полуширина области минимума при выполнении изотермы Темкина.

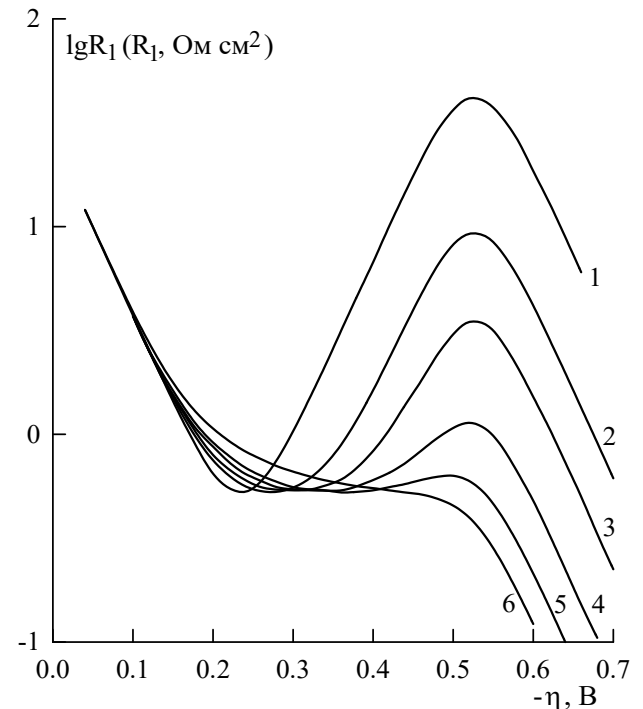


Рис. 2. Теоретические $\lg R_1, \eta$ -кривые при выполнении изотермы Темкина. Значения кинетических параметров: $k_1^0 = 10^{-8}$, $k_{-1}^0 = 10^{-4}$, $k_2^0 = 10^{-13}$ (все k_i^0 – в моль/(см²·с); $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Значение f : 1 – 0 (изотерма Ленгмюра); 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7,5; 5 – 10; 6 – 20.

В изученных интервалах кинетических параметров (k_1^0/k_2^0 от 10^3 до 10^5 , $|\alpha_1 - \alpha_2|$ от 0 до 0,2) значение W_T , найденное из теоретических $\lg R_1, \eta$ -кривых, зависит только от фактора неоднородности. Таким образом, можно оценить

значение фактора неоднородности по соотношению

$$f \approx \frac{W - 0,13}{0,024}, \quad (13)$$

где W – экспериментальное значение полуширины области минимума.

На рис. 3 $\lg R_1, \eta$ -кривая сопоставлена с $\lg k_i, \eta$ - и $\lg k_{i,f}, \eta$ -зависимостями. Зависимости $\lg k_i$ и $\lg k_{-i}$ от η являются прямолинейными согласно $k_i = k_i^0 \exp(-\alpha_i F \eta / RT)$ и $k_{-i} = k_{-i}^0 \exp(\beta_i F \eta / RT)$. Зависимости $\lg k_{i,f}$ и $\lg k_{-i,f}$ от перенапряжения имеют более сложный вид. В данном примере (рис. 3) равновесное заполнение θ_e мало ($\sim 10^{-4}$), степень заполнения увеличивается при увеличении $|\eta|$. При малых перенапряжениях, когда θ имеет низкие значения, $\lg k_{i,f}, \eta$ - и $\lg k_i, \eta$ -зависимости совпадают (например, участки $a_1 a_2$ и $b_1 b_2$ на рис. 3). Когда заполнение достигает более высоких значений ($\sim 0,1$), возникают расхождения между $\lg k_{i,f}, \eta$ - и $\lg k_i, \eta$ -зависимостями. При этом для реакции Фольмера в прямом направлении и реакции Гейровского в обратном направлении значения $k_{i,f}$ становятся меньше, чем k_i , так как в этих двух стадиях образуются адсорбированные атомы водорода, а поскольку в условиях применимости изотермы Темкина теплота адсорбции водорода с ростом θ уменьшается, происходит понижение $\lg k_{1,f}$ и $\lg k_{-2,f}$. Напротив, для реакции Фольмера в обратном направлении и реакции Гейровского в прямом направлении значения $k_{i,f}$ становятся больше, чем k_i , так как в этих двух стадиях происходит удаление H_{ads} с поверхности электрода, и уменьшение прочности связи М-Н при увеличении θ облегчает протекание этих стадий. При дальнейшем повышении $|\eta|$ заполнение при равных α_1 и α_2 выходит на предельное

значение θ^* (в данном примере $\theta^* = 0,9863$), и наклон $\lg k_i, \eta$ - и $\lg k_{i,f}, \eta$ -зависимостей вновь становится одинаковым (например, участки $a_3 a_4$ и $b_3 b_4$ на рис. 3), но эти зависимости здесь сдвинуты относительно друг друга на $\alpha f \theta^* / 2,3 = 0,5 \cdot 5 \cdot 0,9863 / 2,3 = 1,07$.

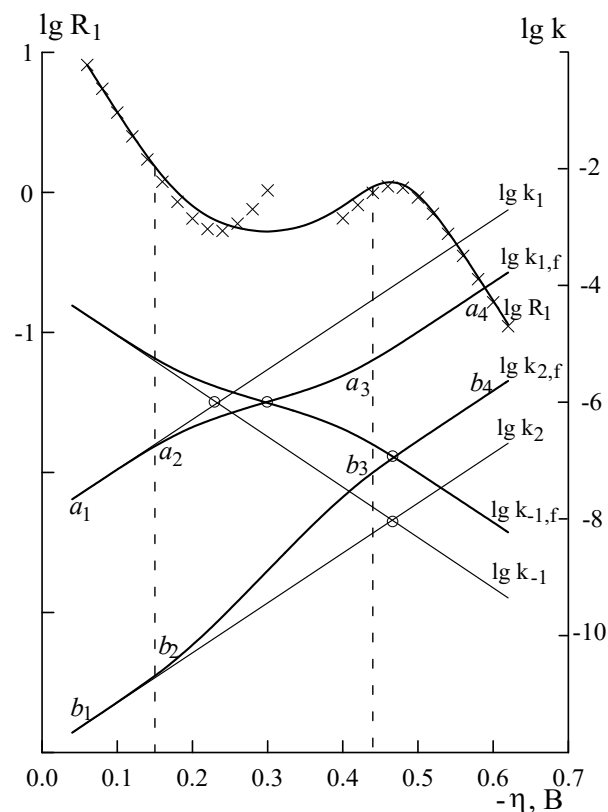


Рис. 3. Теоретические зависимости $\lg R_1, \lg k_i, \lg k_{i,f}$ от перенапряжения. Значения кинетических параметров: $k_1^0 = 10^{-8}, k_{-1}^0 = 10^{-4}, k_2^0 = 10^{-12}; \alpha_1 = \alpha_2 = 0,5; f = 5$. Значения $k_i^0, k_i, k_{i,f}$ – в моль/(см²·с); R_1 – в Ом·см². Крестиками обозначены значения $\lg R_1$ при выполнении изотермы Ленгмюра (пояснения в тексте).

Минимум на $\lg R_1, \eta$ -кривой при изотерме Ленгмюра находится при перенапряжении, при котором пересекаются $\lg k_1, \eta$ - и $\lg k_{-1}, \eta$ -прямые [20]. Минимум на $\lg R_1, \eta$ -кривой при изотерме Темкина соответствует перенапряжению, при котором пересекаются $\lg k_{1,f}, \eta$ - и $\lg k_{-1,f}, \eta$ -зависимости (рис. 3). Как видно из рис. 3,

при рассматриваемом соотношении констант скорости стадий минимум для изотермы Темкина смещается к более высоким $|\eta|$. Максимум на $\lg R_{1,\eta}$ -кривой при изотерме Ленгмюра находится при перенапряжении, при котором пересекаются $\lg k_{2,\eta}$ - и $\lg k_{-1,\eta}$ -прямые [20]. Положение максимума на $\lg R_{1,\eta}$ -кривой при изотерме Темкина соответствует точке пересечения $\lg k_{2,\eta}$ - и $\lg k_{-1,\eta}$ -зависимостей и почти не сдвигается по отношению к положению максимума при изотерме Ленгмюра, так как $\lg k_{2,\eta}$ - и $\lg k_{-1,\eta}$ -зависимости при $\alpha_1 = \alpha_2$ смещены относительно $\lg k_{2,\eta}$ - и $\lg k_{-1,\eta}$ -зависимостей, соответственно, в одном и том же направлении на одну и ту же величину (рис. 3).

На рис. 3 крестиками отмечены значения $\lg R_1$, рассчитанные для изотермы Ленгмюра. В области малых перенапряжений значения $\lg R_1$ были рассчитаны с заданными k_i^0 , а при больших перенапряжениях – с константами скорости $k_1^0 \exp(-\alpha_1 f \theta^*)$, $k_{-1}^0 \exp(\beta_1 f \theta^*)$, $k_2^0 \exp(\alpha_2 f \theta^*)$. Значения $\lg R_1$, рассчитанные для изотермы Темкина, практически совпадают со значениями $\lg R_1$, рассчитанными при использовании кинетических уравнений для изотермы Ленгмюра, в области линейных участков левее минимума и правее максимума. Явные отклонения от ленгмюровского поведения $\lg R_1$ наблюдаются только в интервале перенапряжений, обозначенном на рис. 3 штриховыми линиями ($0,15 < -\eta < 0,44$ В). В этом интервале заполнения θ не являются очень малыми или очень большими, а на $\lg k_{i,\eta}$ -зависимостях находятся переходные участки между прямолинейными участками с теми же наклонами, которые имеют $\lg k_{i,\eta}$ -прямые.

Как показано в работе [20], при выполнении изотермы Ленгмюра экстраполяция трех линейных участков, расположенных на $\lg R_{1,\eta}$ -зависимости левее минимума, между минимумом и максимумом и правее максимума, до $\eta = 0$ дает отрезки на оси ординат, численно равные $\lg[(RT/F^2)(1/k_1^0)]$, $\lg[(RT/F^2)(1/k_{-1}^0)]$ и $\lg[(RT/F^2)(1/k_2^0)]$, соответственно. Если адсорбция N_{ads} описывается уравнением изотермы Темкина, то экстраполяция первого линейного участка, расположенного при малых перенапряжениях, также дает $\lg[(RT/F^2)(1/k_1^0)]$, так как в этой области η -степени заполнения малы и $\lg k_{i,\eta}$ - и $\lg k_{i,f,\eta}$ -зависимости совпадают. Экстраполяцией линейного участка, расположенного правее максимума, можно получить величину $\lg[(RT/F^2)(1/k_2^0 \exp(\alpha_2 f \theta^*))]$ или, поскольку в примерах, показанных на рис. 2 и 3, предельное заполнение очень близко к единице, получаем приблизительно $\lg[(RT/F^2)(1/k_2^0 \exp(\alpha_2 f))]$.

Как известно [21], для механизма Фольмера–Гейровского в условиях применимости изотермы Ленгмюра существуют два набора кинетических параметров, при которых поляризационные кривые и спектры импеданса полностью совпадают. Эти наборы параметров получаются при одновременном выполнении перестановок $k_1^0 \leftrightarrow k_2^0$, $k_{-1}^0 \leftrightarrow k_{-2}^0$, $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$. Расчеты $\lg R_{1,\eta}$ -кривых при использовании этих перестановок были проведены нами также для изотермы Темкина. На рис. 4 приведены графики для двух наборов кинетических параметров: 1) $k_1^0 = 10^{-8}$, $k_{-1}^0 = 10^{-4}$, $k_2^0 = 10^{-13}$, $k_{-2}^0 = 10^{-17}$; 2) $k_1^0 = 10^{-13}$, $k_{-1}^0 = 10^{-17}$, $k_2^0 = 10^{-8}$, $k_{-2}^0 = 10^{-4}$ (все k_i^0 – в моль/(см²·с)). В обоих случаях $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$ и $f = 5$. При $f = 0$ (изотерма Ленгмюра) $\lg R_{1,\eta}$ -кривые совпали для обоих наборов констант скорости

(рис. 4, кривая 1). В то же время при $f \neq 0$ $\lg R_1, \eta$ -кривые не совпадают, наблюдается сдвиг минимума в противоположных направлениях. Таким образом, при изотерме Темкина величина R_1 становится зависимой от перестановок $k_1^0 \leftrightarrow k_2^0, k_{-1}^0 \leftrightarrow k_{-2}^0, \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$.

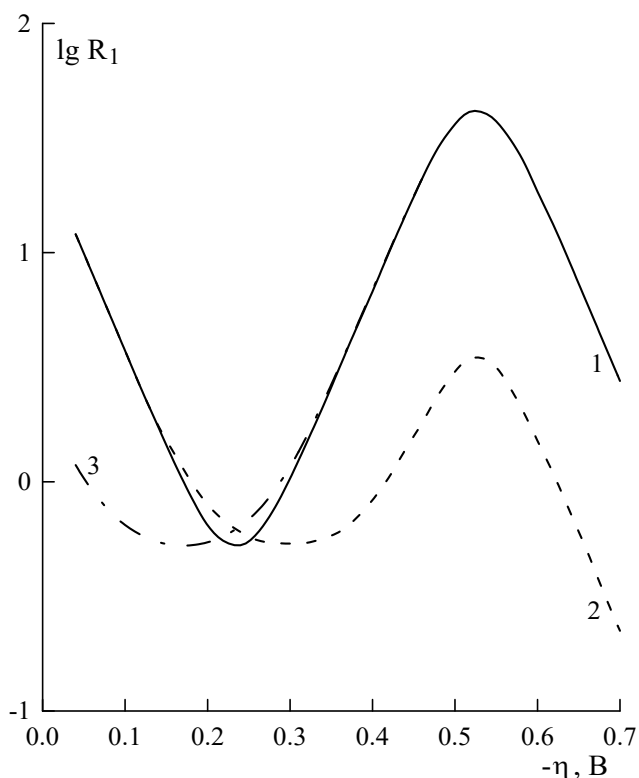


Рис. 4. Теоретические $\lg R_1, \eta$ -кривые при выполнении изотермы Ленгмюра (1) или Темкина (2, 3) для двух наборов кинетических параметров, полученных при перестановках $k_1^0 \leftrightarrow k_2^0, k_{-1}^0 \leftrightarrow k_{-2}^0, \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$:
 2 – $k_1^0 = 10^{-8}, k_{-1}^0 = 10^{-4}, k_2^0 = 10^{-13}, k_{-2}^0 = 10^{-17}$;
 3 – $k_1^0 = 10^{-13}, k_{-1}^0 = 10^{-17}, k_2^0 = 10^{-8}, k_{-2}^0 = 10^{-4}$.
 Значения k_i^0 – в моль/(см²·с). Во всех случаях $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$. Для изотермы Темкина $f = 5$.

Если соотношение констант скорости стадий таково, что заполнения или очень малы ($\theta \ll 1$), или очень велики ($\theta \approx 1$) при всех рассмотренных перенапряжениях, то электрохимическое поведение соответствует ленгмюровской адсорбции, независимо от того, учитывается влияние заполнения поверхности на теплоту

адсорбции водорода или нет. Это обстоятельство отмечено в [8]. При $k_{-1}^0 > k_2^0 > k_1^0 > k_{-2}^0$ степени заполнения малы, $\lg R_1, \eta$ -кривая не имеет экстремумов, наклон $d \lg R_1 / dE$ равен приблизительно $8,5 \text{ В}^{-1}$ (при $\alpha = 0,5$), экстраполяция $\lg R_1, \eta$ -зависимости до $\eta = 0$ дает величину $\lg(RT/F^2 k_1^0)$, то есть определяет константу скорости лимитирующей стадии. При $k_{-2}^0 > k_1^0 > k_2^0 > k_{-1}^0$ степени заполнения велики, $\lg R_1, \eta$ -зависимость также является прямолинейной, но экстраполяция ее до $\eta = 0$ определяет величину $k_{2,f}^0 = k_2^0 \exp(\alpha_2 f \theta^*)$, где k_2^0 – заданное при расчетах значение константы скорости. Оба случая (весьма низких и весьма высоких заполнений) можно интерпретировать как соответствующие изотерме Ленгмюра, так как здесь влияние θ на E_{M-H} практически не обнаруживается.

Заключение

Изучено поведение $\lg R_1, \eta$ -зависимостей (где R_1 – сопротивление переноса заряда в эквивалентной схеме на рис. 1) для реакции выделения водорода, протекающей по механизму Фольмера–Гейровского в отсутствие диффузионных ограничений при выполнении изотермы Темкина для адсорбированного атомарного водорода. Более детально рассмотрено соотношение констант скорости $k_1^0, k_{-1}^0 \gg k_2^0, k_{-2}^0$ (где k_i^0 – константы скорости стадий при $\eta = 0$). При таком соотношении реакция Фольмера при малых η является квазиравновесной. На $\lg R_1, \eta$ -кривой в этом случае имеется минимум и максимум. При увеличении фактора неоднородности поверхности f максимум понижается, минимум смещается к более низким потенциалам электрода, и область минимума расширяется. По ширине области минимума можно определить значение f .

Когда применима изотерма Темкина, $\lg R_1, \eta$ -кривая становится зависимой от перестановок $k_1^0 \leftrightarrow k_2^0, k_{-1}^0 \leftrightarrow k_{-2}^0, \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$ (в отличие от случая выполнения изотермы Ленгмюра).

Также рассмотрены соотношения $k_{-1}^0 > k_2^0 > k_1^0 > k_{-2}^0$ (низкие θ) и $k_2^0 > k_1^0 > k_{-2}^0 > k_{-1}^0$ (высо-

кие θ). При очень малых и очень высоких степенях заполнения расчетные $\lg R_1, \eta$ -кривые проявляют такое же поведение, как при изотерме Ленгмюра, несмотря на учет влияния θ на энергию адсорбции водорода.

Список источников

1. Васильев Ю.Б., Багоцкий В.С. Промежуточные хемосорбированные частицы в электрокатализе // Успехи химии. 1975. Т. 44, № 11. С. 1942–1955.
2. Conway B.E., Bai L., Sattar M.A. Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H_2 and O_2 evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates // International Journal of Hydrogen Energy. 1987. Vol. 12. P. 607–621. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90002-4).
3. Arvia A.J., Bolzán A.E., Pasquale M.A. Electrocatalysis: A survey of fundamental concepts // E. Santos, W. Schmickler (Eds.), Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development, John Wiley & Sons Inc., 2011. P. 17–65. <https://doi.org/10.1002/9780470929421.ch2>.
4. Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б. Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах. I. Теоретический анализ // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12, № 3. С. 288–300.
5. Jerkiewicz G. Hydrogen sorption at/in electrodes // Progress in Surface Science. 1998. Vol. 57. P. 137–186. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(98\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00015-X).
6. Lasia A. Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 36. P. 19484–19518. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.183>.
7. Kucernak A.R., Zalitis C. General models for the electrochemical hydrogen oxidation and hydrogen evolution reactions: Theoretical derivation and experimental results under near mass-transport free conditions // Journal of Physical Chemistry. C. 2016. Vol. 120. P. 10721–10745. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00011>.
8. Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: re-examination of the Volmer–Heyrovsky and Volmer–Tafel routes // Electrochimica Acta. 1998. Vol. 44, № 5. P. 841–851. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00233-3).
9. Quaino P.M., Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C. Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52, № 25. P. 7396–7403. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.030>.
10. Thomas J.G.N. Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals // Transactions of the Faraday Society. 1961. Vol. 57. P. 1603–1611. <https://doi.org/10.1039/TF9615701603>.
11. Pöpperling R., Schwenk W. Theoretische Betrachtungen über die Potentialabhängigkeit von Gleichgewichtsdruck und Strom der kathodischen Wasserstoffelektrode // Electrochimica Acta. 1977. Vol. 22, № 2. P. 121–128. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)85023-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)85023-8).

12. *Saraby-Reintjes A.* Electrocatalysis under Temkin adsorption conditions // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 1987. Vol. 83. P. 271–279. <https://doi.org/10.1039/F19878300271>.
13. *Kahyarian A., Brown B., Nesic S.* Mechanism of the hydrogen evolution reaction in mildly acidic environments on gold // *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. Vol. 164, № 6. P. H365–H374. <https://doi.org/10.1149/2.1061706jes>.
14. *Lasia A.* Applications of the electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals // B.E. Conway, R. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 35, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002. P.1–49. https://doi.org/10.1007/0-306-47604-5_1.
15. *Chun J.H., Jeon S.K., Kim N.Y. et al.* The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the poly-Pt/H₂SO₄ aqueous electrolyte interface // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30, № 13-14. P. 1423–1436. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.12.005>.
16. *Lasia A.* Comments on: The phase-shift method for determining Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at poly-Re/aqueous electrolyte interfaces [Hydrogen Energy 30 (2005) 485–499] // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005. Vol. 30, № 8. P. 913–917. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.02.008>.
17. *Bai L., Harrington D.A., Conway B.E.* Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reactions – II. *ac* Impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes // *Electrochimica Acta*. 1987. Vol. 32, № 12. P. 1713–1731. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)80006-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)80006-3).
18. *Kichigin V.I., Shein A.B.* Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 138. P. 325–333. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.114>.
19. *Кичигин В.И.* Импеданс реакции выделения водорода по механизму Фольмера–Гейровского при различной форме зависимости теплоты адсорбции водорода от степени заполнения // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2020. Т. 10, № 4. С. 370–384. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2020-4-370-384>.
20. *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/10.17072/2223-1838-2021-2-154-164>
21. *Gennero de Chialvo M.R., Chialvo A.C.* Existence of two sets of kinetic parameters in the correlation of the hydrogen electrode reaction // *Journal of The Electrochemical Society*. 2000. Vol. 147, №5. P. 1619–1622. <https://doi.org/10.1149/1.1393407>

Информация об авторах

Владимир Иванович Кичигин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник.
kichigin@psu.ru

Анатолий Борисович Шеин, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии.
Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), ashein@psu.ru

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

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

References

1. Vasil'ev, Yu.B. and Bagotskii, V.S. (1975), "The intermediate chemisorbed species in electrocatalysis", *Russian Chemical Reviews*, vol. 44, no. 11, pp. 913–920. (In Russ.).
2. Conway, B.E., Bai, L., and Sattar, M.A. (1987), "Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H₂ and O₂ evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 12, no. 9, pp. 607–621.
3. Arvia, A.J., Bolzán, A.E., and Pasquale M.A. (2011), "Electrocatalysis: A survey of fundamental concepts", in: E. Santos and W. Schmickler (Eds.), *Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*, John Wiley & Sons Inc., pp. 17–65.
4. Vvedenskii, A.V., Gutorov, I.A., and Morozova, N.B. (2010), "The kinetics of cathodic hydrogen evolution on transition metals. I. Theoretical analysis", *Condensed Matter and Interphases*, vol. 12, no. 3, pp. 288–300. (In Russ.).
5. Jerkiewicz, G. (1998), "Hydrogen sorption at/in electrodes", *Progress in Surface Science*, vol. 57, pp. 137–186.
6. Lasia, A. (2019), "Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 36, pp. 19484–19518.
7. Kucernak, A.R. and Zalitis, C. (2016), "General models for the electrochemical hydrogen oxidation and hydrogen evolution reactions: Theoretical derivation and experimental results under near mass-transport free conditions", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 20, pp. 10721–10745.
8. Gennero de Chialvo, M.R. and Chialvo, A.C. (1998), "Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes", *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 5, pp. 841–851.
9. Quaino, P.M., Gennero de Chialvo, M.R., and Chialvo A.C. (2007), "Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description", *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 25, pp. 7396–7403.
10. Thomas, J.G.N. (1961), "Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals", *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, pp. 1603–1611.

11. Pöpperling, R. and Schwenk, W. (1977), “Theoretische Betrachtungen über die Potentialabhängigkeit von Gleichgewichtsdruck und Strom der kathodischen Wasserstoffelektrode”, *Electrochimica Acta*, vol. 22, no. 2, pp. 121–128. (In German.).
12. Saraby-Reintjes, A. (1987), “Electrocatalysis under Temkin adsorption conditions”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, vol. 83, pp. 271–279.
13. Kahyarian, A., Brown, B., and Nescic S. (2017), “Mechanism of the hydrogen evolution reaction in mildly acidic environments on gold”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, no. 6, pp. H365–H374.
14. Lasia, A. (2002), “Applications of the electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals”, in: B.E. Conway, R. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 35, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp. 1–49.
15. Chun, J.H., Jeon, S.K., Kim, N.Y., and Chun, J.Y. (2005), “The phase-shift method for determining Langmuir and Temkin adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at the poly-Pt/H₂SO₄ aqueous electrolyte interface”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 13–14, pp. 1423–1436.
16. Lasia, A. (2005), “Comments on: The phase-shift method for determining Langmuir adsorption isotherms of over-potentially deposited hydrogen for the cathodic H₂ evolution reaction at poly-Re/aqueous electrolyte interfaces [Hydrogen Energy 30 (2005) 485–499]”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 8, pp. 913 – 917.
17. Bai, L., Harrington, D.A., and Conway, B.E. (1987), “Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reactions – II. *ac* Impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes”, *Electrochimica Acta*, vol. 32, no. 12, pp. 1713–1731.
18. Kichigin, V.I. and Shein, A.B. (2014), “Diagnostic criteria for hydrogen evolution mechanisms in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, vol. 138, pp. 325–333.
19. Kichigin, V.I. (2020), “Impedance of the hydrogen evolution reaction via the Volmer–Heyrovsky mechanism with different forms of coverage dependence of the heat of hydrogen adsorption”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 10, no. 4, pp. 370–384. (In Russ.).
20. 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.).
21. Gennero de Chialvo, M.R. and Chialvo, A.C. (2000), “Existence of two sets of kinetic parameters in the correlation of the hydrogen electrode reaction”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 5, pp. 1619–1622.

Information about the authors

Vladimir I. Kichigin, Candidate of Chemistry Sciences, kichigin@psu.ru.

Anatoly B. Shein, Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614990), ashein@psu.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 23 May 2023; accepted 30 June 2023

Научная статья

УДК 544.653.3

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-183-190>

Электрокаталитическая активность композиционных материалов $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ в реакции выделения водорода в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4

Ольга Александровна Фирсова, Виктория Вячеславовна Пантелеева

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Изучена электрохимическая активность композиционных материалов $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$, полученных методом искрового плазменного спекания механоактивированной смеси 3Ti/1,25SiC/0,75C, в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 . Показано, что катодные потенциостатические кривые $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ -электродов имеют однотипный вид и характеризуются наличием тафелевского участка с постоянными a и b , равными $-(0,44-0,62)$ и $-(0,060-0,075)$ В, соответственно. Повышение содержания фазы Ti_3SiC_2 в составе композиционного материала приводит к увеличению скорости реакции выделения водорода. Сделан вывод, что композиционные материалы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ в сернокислом электролите являются перспективными для электролитического получения водорода.

Ключевые слова: карбосилицид титана Ti_3SiC_2 ; карбид титана TiC ; композиционный материал; реакция выделения водорода; электрокатализ.

Для цитирования: Фирсова О.А., Пантелеева В.В. Электрокаталитическая активность композиционных материалов $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ в реакции выделения водорода в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 3. С. 183–190. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-183-190>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-183-190>

Electrocatalytic activity of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ composite materials in hydrogen evolution reaction in 0,5 mol/l H_2SO_4 solution

Olga A. Firsova, Viktoriya V. Panteleeva

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The electrochemical activity of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ composite materials obtained by spark plasma sintering of a mechanoactivated mixture of 3Ti/1,25SiC/0,75C in 0,5 mol/l H_2SO_4 solution has been studied. It is shown that the cathode potentiostatic curves of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ electrodes have the same type and are characterized by the presence of Tafel section with constants a and b equal to $-(0,44-0,62)$ and $-(0,060-0,075)$ V, respectively. An increase in the content of the Ti_3SiC_2 phase in the composition of the composite material leads to an increase in the rate of the hydrogen release reaction. It is concluded that $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ composite materials in sulfuric acid electrolyte are promising for the electrolytic production of hydrogen.

Key words: titanium carbosilicide Ti_3SiC_2 ; titanium carbide TiC ; composite material; hydrogen evolution reaction; electrocatalysis.

For citation: Firsova, O.A and Panteleeva, V.V. (2023) “Electrocatalytic activity of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$ composite materials in hydrogen evolution reaction in 0,5 mol/l H_2SO_4 solution”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 183–190. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-3-183-190>.



Водородная энергетика в настоящее время является одним из важных стратегических направлений науки и техники и может стать основой для перехода экономики на более высокий уровень по энергоэффективности, производительности и экологичности [1–3]. Развитие и полномасштабное внедрение водородных технологий сопряжено с решением нескольких групп проблем, связанных с разработкой эффективных, экономически выгодных и безопасных процессов для производства, хранения, транспортировки и применения водорода в качестве энергоносителя. Соответственно работы в области водородных технологий развиваются преимущественно в этих направлениях.

Основными способами производства водорода в промышленности являются паровая конверсия метана и его гомологов, газификация угля и электролиз воды [1–4]. Электролитический способ получения водорода является наиболее экологичным, характеризуется высокой чистотой получаемого водорода, простотой технологического процесса, его непрерывностью, гибкостью и возможностью получения водорода непосредственно под давлением [1, 4]. В то же время электролиз имеет низкую производительность и требует значительных затрат на электроэнергию. В связи с этим одним из приоритетных направлений развития работ в области водородной энергетики является поиск и разработка эффективных и недорогих электрокатализаторов для реакции выделения водорода (р.в.в.). Перспективными в этом отношении материалами являются материалы на основе МАХ-фаз.

МАХ-фазы – это новый искусственный класс тугоплавких материалов на основе тернарных слоистых соединений с формальной

стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где M – переходный d -металл, A – p -элемент, X – углерод или азот [5]. Материалы на основе МАХ-фаз представляют большой интерес в связи с сочетанием наиболее востребованных свойств как металлов, так и керамики. Это высокая электро- и теплопроводность, низкий коэффициент теплового линейного расширения, механическая обрабатываемость, низкая плотность, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам, высокий модуль упругости, стойкость к повреждениям. Отмеченный комплекс характеристик МАХ-фаз наряду с их коррозионной стабильностью в широком диапазоне агрессивных сред [6, 7] и электрокаталитической активностью в водородной реакции [8, 9] позволяет рассматривать данные соединения в качестве перспективных электродных материалов для целей водородной энергетики.

Целью настоящей работы является определение электрохимической активности композиционных материалов на основе МАХ-фазы Ti_3SiC_2 и карбида титана TiC в реакции выделения водорода в растворе 0,5 М H_2SO_4 , установление влияния соотношения фаз в составе материала на скорость р.в.в.

Материалы и методика эксперимента

Композиционные материалы Ti_3SiC_2/TiC были получены методом искрового плазменного спекания (ИПС) механоактивированной смеси порошков титана ТПП-7 фракции менее 375 мкм, технического карбида кремния фракции менее 10 мкм и углерода С-1, взятых в мольном соотношении $3Ti/1,25SiC/0,75C$. Механоактивацию шихты проводили в планетарной мельнице «САНД» при частоте вращения барабана мельницы от 280 мин^{-1} при невысоком вакууме ($P < 10 \text{ Па}$) на протяжении 2 часов. Отношение

угловой скорости вращения барабана к угловой скорости вращения кювет составляло $k = -0,39$. Соотношение масс мелющих тел и обрабатываемого материала соответствовало 7,5:1. Искровое плазменное спекание порошковых композиций осуществляли на установке Dr. Sinter SPS-1050b в графитовой пресс-форме при температуре 1300 °С и давлении 30 МПа; изотермическая выдержка составляла 1, 5 и 30 мин.

Микроструктуру и элементный состав композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N фирмы Hitachi с приставкой для энергодисперсионного анализа Quantax 200 фирмы Bruker. Рентгенофазовый анализ композиционных материалов проводили на порошковом дифрактометре «D8 Advance» с системой визуализации.

Электрохимические измерения проводили при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в перемешиваемом растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 . Для приготовления раствора использовали деионизованную воду (удельное сопротивление воды – 18,2 МОм·см, содержание органического углерода – 4 мкг/л), полученную с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore, и H_2SO_4 квалификации х.ч. Измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C фирмы Solartron Analytical в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного

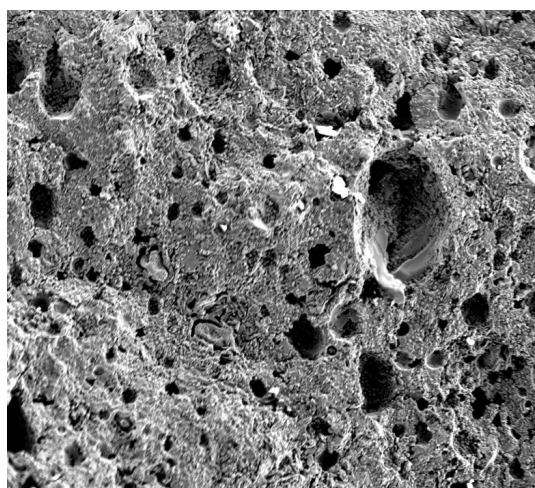
электрода. Удельные величины отнесены к единице геометрической площади поверхности электродов.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электродов шлифовали абразивными бумагами с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. После погружения в раствор электроды подвергали катодной поляризации при плотности тока 0,5 мА/см² в течение 10 мин, затем регистрировали спектры импеданса. Перед измерением спектров импеданса при каждом потенциале проводили потенциостатическую поляризацию электрода до установления практически постоянного значения тока, после чего начинали измерения импеданса при данном E и более низких потенциалах, изменяя потенциал с определенным шагом. На основе полученных значений i для данного значения E строили катодные потенциостатические кривые. Диапазон используемых в импедансных измерениях частот $f(\omega/2\pi)$ составлял от 20 кГц до 100 Гц (10 точек на декаду при равномерном распределении по логарифмической шкале), амплитуда переменного сигнала – 10 мВ.

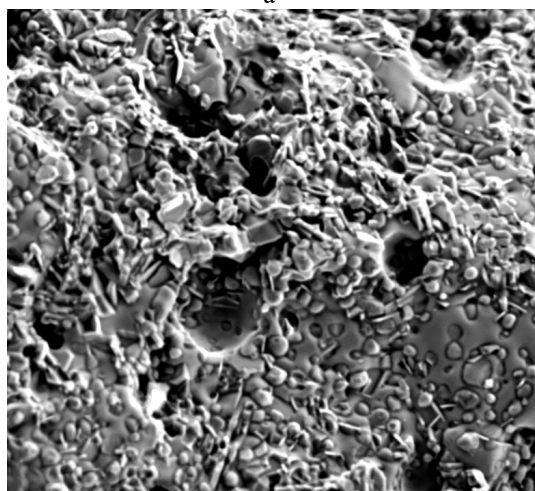
При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Scribner Associates, Inc.). Доверительные интервалы рассчитывали при уровне значимости, равном 0,05.

Результаты и их обсуждение

Микроструктура и состав композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC , полученных при различных режимах искрового плазменного спекания, исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа (рис. 1, табл. 1).



а



б

Рис. 1. Микроструктура композиционного материала Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 30 мин), электронно-микроскопическое изображение излома образца: а – $\times 200$, б – $\times 1000$

Изученные материалы Ti_3SiC_2/TiC характеризуются неоднородной микроструктурой. Отмечается наличие пор в объеме материалов; при повышении времени изотермической выдержки пористость образцов снижается. Матрицей композиционных материалов служит карбосилицид титана, наполнителем – зерна карбида титана, имеющие различную форму – от тонких пластин до больших равноосных конгломератов. Соотношение элементов в матрице ($50,5 \pm 2,4$ ат.% титана; $17,2 \pm 1,7$ ат.% кремния; $32,3 \pm 2,1$ ат.% углерода) соответствует соединению Ti_3SiC_2 , в зернах ($52,7 \pm 2,7$ ат.% титана; $47,3 \pm$

$2,8$ ат.% углерода) – TiC . В объеме материалов встречаются области с равномерным распределением карбосилицида и карбида титана, а также с преимущественным содержанием одной из фаз. Расчет содержания фаз показал, что увеличение времени изотермической выдержки при $1300^\circ C$ с 1 до 30 мин при искровом плазменном спекании вызывает повышение содержания фазы Ti_3SiC_2 (табл. 1).

Таблица 1.

Фазовый состав композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC

Условия получения Ti_3SiC_2/TiC	Фазовый состав, мас. %	
	Ti_3SiC_2	TiC
Механосинтез – 2 ч; ИПС – 1 мин	$78,2 \pm 2,3$	$21,8 \pm 2,6$
Механосинтез – 2 ч; ИПС – 5 мин	$83,1 \pm 2,0$	$16,9 \pm 2,4$
Механосинтез – 2 ч; ИПС – 30 мин	$86,3 \pm 1,9$	$13,7 \pm 2,7$

Катодные потенциостатические кривые Ti_3SiC_2/TiC -электродов, исправленные на омическое падение потенциала [10], в растворе $0,5$ моль/л H_2SO_4 приведены на рис. 2. Катодные кривые материалов, полученных при различных режимах искрового плазменного спекания, имеют однотипный вид, характеризуются наличием тафельского участка с наклоном $b \approx 0,060-0,075$ В и константой a , равной $\sim 0,44-0,62$ В (табл. 2).

Из анализа $E, \lg i$ -кривых следует, что повышение содержания фазы Ti_3SiC_2 в составе композиционного материала приводит к увеличению скорости р.в.в.; отношение плотности тока на Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 5 мин) и Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 30 мин) к скорости на Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 1 мин) составляет $\sim 7,1$ и $\sim 82,5$ (при $E = -0,30$ В), соответственно. На основе значений тафельских констант a и b в соответствии с

[11] может быть сделан вывод, что исследованные Ti_3SiC_2/TiC -электроды в сернокислом электролите относятся к материалам с невысоким

перенапряжением выделения водорода и, таким образом, являются перспективными для электролитического получения водорода.

Таблица 2.

Тафелевские константы для реакции выделения водорода на Ti_3SiC_2/TiC -электродах в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4

Электрод	$-E, В$	$-a, В$	$-b, В$
Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 1 мин)	0,32-0,44	$0,62 \pm 0,02$	$0,075 \pm 0,003$
Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 5 мин)	0,26-0,38	$0,54 \pm 0,03$	$0,071 \pm 0,004$
Ti_3SiC_2/TiC (ИПС, 30 мин)	0,20-0,30	$0,44 \pm 0,02$	$0,060 \pm 0,002$

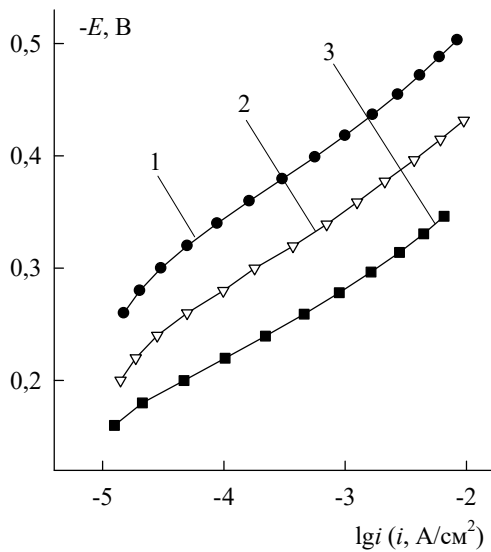


Рис. 2. Катодные потенциостатические кривые в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 :

1 – ИПС, 1 мин; 2 – ИПС, 5 мин; 3 – ИПС, 30 мин

Дифференциальная емкость C композиционных материалов Ti_3SiC_2/TiC в исследованной области потенциалов составляет $\sim 890-960$ мкФ/см², слабо изменяется с ростом катодной поляризации и уменьшается при увеличении времени изотермической выдержки ИПС образцов (рис. 3). Дифференциальную емкость определяли из значений мнимой составляющей импеданса Z'' :

$$C = -\frac{1}{\omega Z''},$$

где ω – круговая частота переменного тока ($\omega = 2\pi f$).

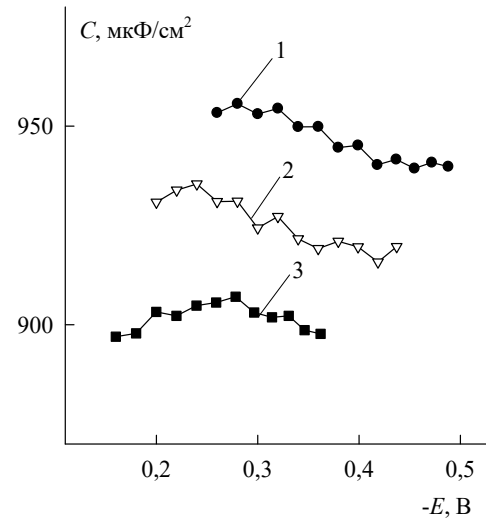


Рис. 3. Зависимость двойнослойной емкости от потенциала в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 :

1 – ИПС, 1 мин; 2 – ИПС, 5 мин; 3 – ИПС, 30 мин

Зарегистрированная емкость Ti_3SiC_2/TiC -электродов заметно превышает обычные для твердых металлических материалов значения ($\sim 30-40$ мкФ/см²), что, по-видимому, связано с развитостью и, как было отмечено ранее, пористостью поверхностного слоя электродов. Уменьшение пористости материалов и, следовательно, площади электродной поверхности при повышении времени выдержки, обуславливает снижение емкости.

Сопоставление значений плотности тока и дифференциальной емкости Ti_3SiC_2/TiC -электродов, полученных при различных режимах искрового плазменного спекания, показывает, что при повышении времени выдержки

эти величины изменяются антибатно. Последнее указывает на большую каталитическую активность карбосилицида титана в р.в.в. по сравнению с карбидом и силицидом титана.

Заключение

Композиционные материалы $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{TiC}$, полученные методом искрового плазменного спекания механоактивированной смеси

$3\text{Ti}/1,25\text{SiC}/0,75\text{C}$, в растворе 0,5 моль/л H_2SO_4 характеризуются невысоким перенапряжением выделения водорода и, таким образом, являются перспективными для электролитического получения водорода. Наибольшей электрокаталитической активностью в водородной реакции обладает композиционный материал с наиболее высоким содержанием Ti_3SiC_2 .

Список источников

1. Baykara S.Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. V. 43, № 23. P. 10605–10614. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.022>.
2. Kovac A., Paranos M., Marcius D. Hydrogen in energy transition: A review // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46, № 16. P. 10016–10035. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.256>.
3. Tarhan G., Cil M.A. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods // Journal of Energy Storage. 2021. V. 40. P. 102676–102685. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102676>.
4. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 67. P. 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
5. Zhang Z., Duan X., Jia D., Zhou Y. et al. On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V. 41, № 7. P. 3851–3878. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.002>.
6. Jovic V.D., Jovic B.M., Gupta S., et al. Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H_2SO_4 // Corrosion Science. 2006. V. 48, № 12. P. 4274–4282. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.005>.
7. Travaglini J., Barsoum M.W., Jovic V. et al. The corrosion behavior of Ti_3SiC_2 in common acids and dilute NaOH // Corrosion Science. 2003. V. 45, № 6. P. 1313–1327. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00227-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00227-5)
8. Rosli N.F., Nasir M.Z.M., Antonatos N. et al. MAX and MAB Phases: Two-Dimensional Layered Carbide and Boride Nanomaterials for Electrochemical Applications // ACS Applied Nano Materials. 2019. V. 2, № 9. P. 6010–6021. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01526>.
9. Kumar K.P.A., Alduhaish O., Pumera M. Electrocatalytic activity of layered MAX phases for the hydrogen evolution reaction // Electrochemistry Communications. 2021. V. 125. P. 106977. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.106977>.
10. Orazem M. E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Hoboken, John Wiley and Sons, 2008. 533 p.
11. Conway B.E., Bai L., Sattar M.A. Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H_2 and O_2 evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates // International Journal of Hydrogen Energy. 1987. V. 12, № 9. P. 607–621. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90002-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90002-4).
12. Новосельский И.М., Гудина Н.Н. Расчет механизма и кинетики выделения водорода по данным импедансных измерений // Электрохимия. 1969. Т. 5, № 6. С. 670–676.

Информация об авторах

Ольга Александровна Фирсова, студент, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), olyaf.2000@mail.ru.

Виктория Вячеславовна Пантелеева, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), vikrant@mail.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 29 июня 2023 г.; принята к публикации 31 июля 2023 г.

References

1. Baykara, S.Z. (2018), “Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 23, pp. 10605–10614.
2. Kovac, A., Paranos, M. and Marcus, D. (2021), “Hydrogen in energy transition: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 16, pp. 10016–10035.
3. Tarhan, G. and Cil, M.A. (2021), “A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods”, *Journal of Energy Storage*, vol. 40, pp. 102676–102685.
4. Nikolaidis, P.P. and Poullikkas, A. (2017), “A comparative overview of hydrogen production processes”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597–611.
5. Zhang, Z., Duan, X., Jia, D., Zhou, Y. and Sybrand, Z. (2021), “On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 7, pp. 3851–3878.
6. Jovic, V.D., Jovic, B.M., Gupta, S., El-Raghy, T. and Barsoum, M.W. (2006), “Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H₂SO₄”, *Corrosion Science*, vol. 48, no. 12, pp. 4274–4282.
7. Travaglini, J., Barsoum, M.W., Jovic, V., El-Raghy, T. (2003) “The corrosion behavior of Ti₃SiC₂ in common acids and dilute NaOH”, *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1313–1327.
8. Rosli, N.F., Nasir, M.Z.M., Antonatos, N., Sofer, Z., Dash, A, Gonzalez-Julian, J., Fisher, A.C., Webster, R.D. and Pumera, M. (2019), “MAX and MAB Phases: Two-Dimensional Layered Carbide and Boride Nanomaterials for Electrochemical Applications”, // *ACS Applied Nano Materials*, vol. 2, no. 9, pp. 6010–6021.
9. Kumar, K.P.P.A., Alduhaish, O. and Pumera, M. (2021), “Electrocatalytic activity of layered MAX phases for the hydrogen evolution reaction”, *Electrochemistry Communications*, vol. 125, P. 106977.
10. Orazem, M. E. and Tribollet, B. (2008), *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Hoboken, John Wiley and Sons.
11. Conway, B. E., Bai, L. and Sattar, M. A. (1987), “Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: applications to the H₂ and O₂ evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 12, no. 9, pp. 607–621.
12. Novosel'skij, I.M. and Gudina, N.N. (1969), Raschet mekhanizma i kinetiki vydeleniya vodoroda po dannym impedansnyh izmerenij [Calculation of the mechanism and kinetics of hydrogen release according to impedance measurements], *Elektrokhimiya*, vol. 5, no. 6, pp. 670–676. (in Russian).

Information about the authors

Olga A. Firsova, student, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, 614068, Russia), olyaf.2000@mail.ru

Viktoriya V. Panteleeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, 614068, Russia), vikpant@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 29 June 2023; accepted 31 July 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 оттиск статьи. Оглавления выпусков журнала, а также опубликованные статьи в открытом доступе размещены на сайте журнала <http://press.psu.ru>.

Представление рукописей

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

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

Правила оформления статьи

Рукопись должна быть набрана на компьютере в текстовом редакторе MicrosoftOfficeWord. Размер страницы – А4. Поля – 2 см со всех сторон. Расстояние до верхнего и нижнего колонтитулов – 1,25 см, колонтитулы должны быть пустыми. Интервал до и после абзаца – 0 пт. Основной текст статьи набирается шрифтом TimesNewRoman, кегль (размер шрифта) – 11 пт, междустрочный интервал – 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 3

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

Адрес учредителя и издателя:
614068, Пермский край,
г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Адрес редакции:
614068, Пермский край,
г. Пермь, ул. Букирева, д. 15,
Химический факультет
Тел. +7 (342) 239-67-08;
e-mail: chemvestnik@psu.ru

Подписано в печать 27.09.2023. Выход в свет 29.09.2023
Формат 60x84/8. Усл. печ. л. 9,53. Тираж 500 экз. Заказ 121



Пермский государственный национальный исследовательский университет

Управление издательской деятельности

614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15. Тел. (342) 239-66-36

Отпечатано в типографии ПГНИУ. 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