

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.

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

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

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

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

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

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

Сафармамадзода Сафармамад 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.

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

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

Денисова С.А., Югова Е.А., Заболотных С.А.

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексного соединения ионов галлия (III) с эриохромцианином R 61

Фёдорова Я.Д., Кобелев А.И., Масливец А.Н.

Взаимодействие 3-ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиогликолевой кислотой 74

Коровина А.Р., Медведева Н.А., Генералова К.Н.

Механизмы образования кристобалита при температурной обработке диоксида кремния и факторы, влияющие на кристобалитизацию 83

Черткова М.А., Щербань М.Г.

Адсорбция неонола АФ 9-9 на поверхности интеркалированного и терморасширенного графита 100

CONTENTS

Denisova S.A., Yugova E.A., Zabolotnykh S.A.

Effect of catamin AB on spectrophotometric characteristics of the gallium (III) ions complex with eriochrome cyanine R 61

Fedorova Ya.D., Kobelev A.I., Maslivets A.N.

Interaction of 3-aryloxy-1,2,4-triazines with thioglycolic acid 74

Korovina A.R., Medvedeva N.A., Generalova K.N.

Mechanisms of formation of cristobalite during temperature treatment of silicon dioxide and factors influencing cristobalite formation 83

Chertkova, M.A., Shcherban'

Adsorption of Neonol AF 9-9 on the surface of intercalated and thermally expanded graphite 100

— АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

Научная статья

УДК 535.243+661.185.232

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-61-73>

Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексного соединения ионов галлия (III) с эриохромцианином R

Светлана Александровна Денисова¹, Елизавета Анатольевна Югова¹, Светлана Александровна Заболотных^{1,2}

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук», Пермь, Россия

Аннотация. Рассмотрено влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексов эриохромцианина R с ионами галлия (III). При различных значениях pH и количествах ПАВ зарегистрированы спектры светопоглощения реагента и его комплексов с галлием в водных растворах. При значениях pH 3,60 и 4,70 методами насыщения и изомолярных серий установлены составы комплексных соединений иона металла с лигандом в двойной системе и в присутствии катамина АБ. В оптимальных условиях комплексообразования построены градуировочные графики для определения ионов галлия (III), рассчитаны коэффициенты молярного светопоглощения. По методу Бабко определены условные константы устойчивости комплексов. Изучено влияние мешающих ионов на спектрофотометрическое определение ионов галлия с эриохромцианином R, проведена оценка правильности и сходимости результатов определений в присутствии катамина АБ.

Ключевые слова: катамин АБ, галлий, эриохромцианин R, спектрофотометрия

Для цитирования: Денисова С.А., Югова Е.А., Заболотных С.А. Влияние катамина АБ на спектрофотометрические характеристики комплексного соединения ионов галлия (III) с эриохромцианином R // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т.15, № 2. С. 61–73. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-61-73>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-61-73>

Effect of catamin AB on spectrophotometric characteristics of the gallium (III) ions complex with eriochrome cyanine R

Svetlana A. Denisova¹, Elizaveta A. Yugova¹, Svetlana A. Zabolotnykh^{1,2}

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

Abstract. The effect of catamine AB on the spectrophotometric characteristics of eriochrome cyanine R complexes with gallium (III) ions is considered. Light absorption spectra of the reagent and its complexes with gallium in aqueous solutions were recorded at different pH values and amounts of surfactants. At pH values of 3.60 and 4.70, the compositions of complex compounds of the metal ion with the ligand in the binary system and in the presence of catamine AB were determined by saturation and isomolar series methods. Calibration graphs for gallium (III) ions determination were constructed under optimal complexation conditions, and molar absorption coefficients were calculated. The conditional stability constants of the complexes were determined using the Babko method. The influence of interfering ions on the spectrophotometric determination of gallium ions with eriochrome cyanine R was studied, and the accuracy and convergence of determination results in the presence of catamine AB was assessed.

Keywords: catamine AB, gallium, eriochrome cyanine R, spectrophotometry

For citation: Denisova, S.A., Yugova, E.A. and Zabolotnykh, S.A. (2025) Effect of catamin AB on spectrophotometric characteristics of the gallium (III) ions complex with eriochrome cyanine R, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 2, pp. 61–73. (in Russ.) <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-61-73>



Изменение реакционной способности реагентов под влиянием поверхностно активных веществ (ПАВ) является эффективным приемом улучшения аналитических характеристик фотометрических реакций. Достижения, связанные с использованием ПАВ в анализе, обусловлены их модифицирующим действием по отношению к органическим реагентам. Под этим понимают целенаправленное изменение свойств, которое не связано с образованием новых индивидуальных химических соединений [1].

ПАВ изменяют физико-химические свойства хромофорных полидентатных органических реагентов разной химической природы. В присутствии ПАВ может наблюдаться резкое увеличение чувствительности и контрастности цветных реакций, увеличение интервала рН комплексообразования за счет изменения реакционной способности, протолитических и таутомерных свойств, экстрагируемости, а также растворимости органических реагентов и их комплексов с ионами металлов. Комплексообразование металлов с органическими реагентами в присутствии ПАВ может сопровождаться 2–10-кратным увеличением интенсивности поглощения раствора и дополнительным bathochromным сдвигом в спектрах на 20–100 нм. Это является следствием изменения типа гидратации частиц в растворе и связанных с этим следующих процессов: увеличением числа координируемых ионом металла лигандов; разрушением существующих и образованием отличающихся по составу хелатов; сдвига интервала рН комплексообразования в более кислую область; увеличением устойчивости хелатов в водном растворе; многоцентровым взаимодействием в системе $Me - R - ПАВ$ [2].

Концентрация ПАВ играет огромную роль в процессе комплексообразования. Наибольшая контрастность и другие эффекты наблюдаются при концентрации ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). С увеличением концентрации ПАВ до ККМ и выше убывают эффекты, связанные с изменением спектра реагента. В связи с этим, можно сделать вывод, что bathochromные сдвиги на спектрах поглощения красителей обусловлены действием отдельных молекул ПАВ, а не действием мицелл [3]. Мицеллы в свою очередь разрушают окраску продуктов взаимодействия вследствие блокирования реакционных центров реагентов.

Большее применение в спектрофотометрическом анализе нашли КПАВ, особенно их соли (чаще всего галогениды) четвертичных аммониевых оснований (ЧАС) [4–6]. Преимущественно используют длинноцепочечные ЧАС в связке с металлохромными реагентами. При образовании ионного ассоциата в присутствии КПАВ происходит ослабление взаимодействия частицы с водой, характеризующееся переходом реагента из преимущественно гидрофильно-гидратированного состояния в гидрофобно-гидратированное. Это также может являться результатом уменьшения полярности среды вблизи молекулы органического реагента. Уменьшение гидратации и полярности микроокружения реагентов, модифицированных ПАВ, позволяет объяснить направленность изменения целого ряда их свойств.

При введении в раствор катионного поверхностно-активного вещества катамина АБ в концентрациях, близких к ККМ, усиливается контрастность и чувствительность цветных реакций ионов циркония, меди (II) и алюминия с

хромазуолом S [7], тулия и лантана с ксиленовым оранжевым [8].

В работах [9, 10] рассмотрено влияние ПАВ различных типов на цветные реакции эриохромцианина R с ионами алюминия, скандия и железа (III). В присутствии катамина АБ отмечено улучшение оптических характеристик (повышение чувствительности, устойчивости комплексов и батохромные сдвиги).

Целью данной работы являлось установление возможности определения ионов галлия (III) с эриохромцианином R в присутствии катионогенного поверхностно-активного вещества катамина АБ.

Объекты и методы исследования

Катионогенное поверхностно-активное вещество – алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ, Kat, $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$, где $n = 10-18$) – вязкий прозрачный раствор, массовая доля основного вещества – 49,0–51,0% [11]. Готовили растворы с концентрациями, моль/л: 1,3; 0,13; $1,3 \cdot 10^{-2}$; $1,3 \cdot 10^{-3}$, разбавлением исходного раствора.

Эриохромцианин R (ЭХЦ, 2"-сульфо-3,3'-диметил-4-оксифуксон-5,5'-дикарбоновая кислота): $C_{23}H_{15}Na_3O_9S$, молярная масса 470,45 г/моль. Исходный $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствор готовили растворением точной навески, взятой на аналитических весах Pioneer (OHAUS, Швейцария), в воде, подкисленной HCl до pH 2 (рН-метр иономер Мультитест ИПЛ-101, ООО НПФ «СЕМИКО», Россия).

Нитрат галлия (ч.д.а.), 0,1 моль/л раствор готовили на 0,5 моль/л азотной кислоте. Раствор с концентрацией $1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л получали последовательным разбавлением 0,1 моль/л раствора.

Для выяснения оптимального интервала pH комплексообразования на спектрофотометре

СФ-2000 (ОКБ Спектр, Россия) регистрировали спектры поглощения водных растворов красителя и его комплексов с ионами галлия (III) при различных значениях pH в двойной системе и в присутствии ПАВ. Для этого в мерные колбы на 25,0 мл вводили 1,0 мл $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора ЭХЦ, 3,0 мл буферного раствора с различным значением pH и 0,5 мл $1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора ионов Ga(III). Для изучения влияния ПАВ вводили 2,0 мл $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора катамина АБ.

При проведении дальнейших исследований в пробы вносили 3,0 мл буферного раствора (pH 3,60; 4,70), концентрацию катамина АБ поддерживали $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для определения состава образующихся комплексов использовали методы насыщения и изомолярных серий [12].

Расчет коэффициентов молярного поглощения проводили по градуировочным графикам. В ряд мерных колб на 25,0 мл вносили 1,0 мл $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора реагента, буферный раствор и 1,0–7,0 мл $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора ионов галлия (III) [13]. Полученные растворы фотометрировали на фоне реагента в кюветах на 1,0 см на спектрофотометре ЮНИКО 1201 при соответствующих длинах волн.

Определение условных констант устойчивости комплексов галлия с ЭХЦ в двойной системе и в присутствии катамина АБ проводили по методу Бабко. При pH 3,60 в мерную колбу на 25,0 мл вводили 0,92 мл $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора реагента, 1,0 мл $1,05 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора иона металла и доводили до метки дистиллированной водой. При pH 4,70 брали 1,4 мл раствора ЭХЦ и 1,0 мл раствора ионов галлия (III) при тех же концентрациях. Для тройных систем помимо перечисленных компонентов вводили

2,0 мл $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора катамина АБ. Таким же образом готовились холостые пробы (без добавления металла). Расчет констант устойчивости комплексов вели по формулам:

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

где β'_{MR_n} – условная константа устойчивости светопоглощающего комплекса, q – разбавление, n – стехиометрический коэффициент, C_M – концентрация металла в растворе, Δ – отклонение от основного закона светопоглощения вследствие диссоциации комплекса, A и A_q – оптические плотности исходного и разбавленного растворов [14].

Для изучения влияния мешающих ионов на комплексообразование в системе ЭХЦ – Ga – Kat в мерные колбы на 25,0 мл вводили 1,0 мл

$2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора ЭХЦ с концентрацией, 3,0 мл буферного раствора с pH 3,60, 2,5 мл $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора ионов галлия (III), раствор мешающего иона, 2,0 мл $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора катамина АБ и доводили дистиллированной водой до метки. Холостые пробы готовились аналогично, но без добавления галлия и мешающего иона. Оптическую плотность измеряли в кюветах толщиной 1,0 см при $\lambda = 603$ нм.

Результаты и их обсуждение

Изучение фотометрических характеристик комплекса ионов галлия с ЭХЦ в двойной системе и в присутствии катамина АБ. Для поиска оптимальных условий протекания цветных реакций регистрировали спектры светопоглощения в двойной системе (рис. 1, 2, спектры 1–3) и в присутствии катамина АБ (рис. 1, 2, спектры 4–6) при различных значениях pH.

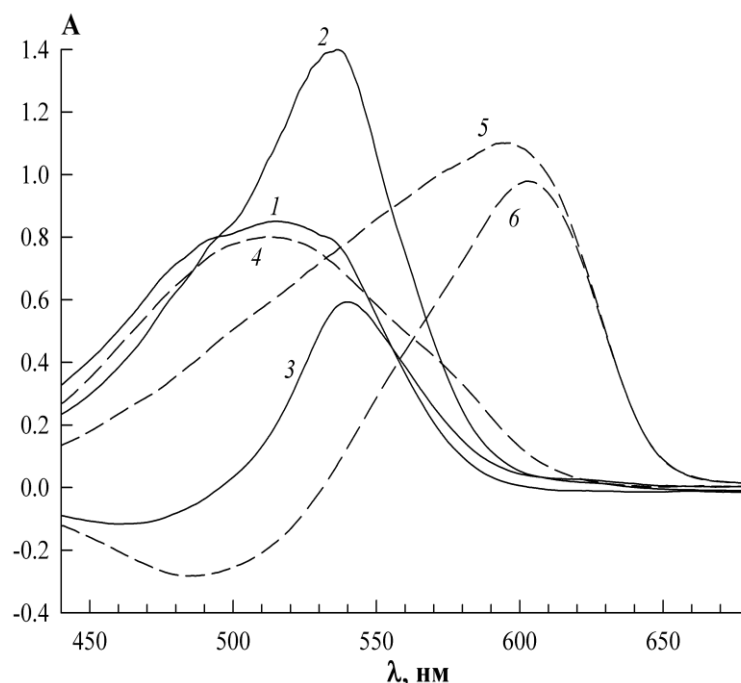


Рис. 1. Спектры светопоглощения ЭХЦ и его комплексов с галлием в системах ЭХЦ – Ga (1–3) и ЭХЦ – Ga – Kat (4–6) при pH = 3,60:

1, 4 – краситель на фоне воды; 2, 5 – комплекс на фоне воды; 3, 6 – комплекс на фоне красителя.

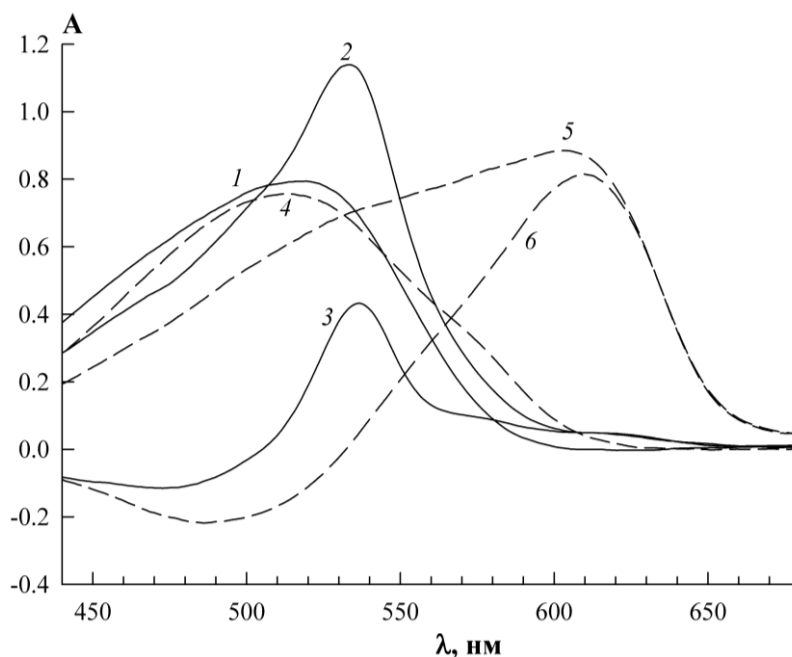


Рис. 2. Спектры светопоглощения ЭХЦ и его комплексов с галлием в системах ЭХЦ – Ga (1–3) и ЭХЦ – Ga – Кат (4–6) при pH = 4,70:

1, 4 – краситель на фоне воды; 2, 5 – комплекс на фоне воды; 3, 6 – комплекс на фоне красителя.

Анализ полученных результатов показал, что оптимальный интервал комплексообразования в системе ЭХЦ – Ga лежит в кислой среде в диапазоне pH 3,60–4,70. Максимум светопоглощения комплексов наблюдается при pH 3,60. При pH 6,16 на спектрах светопоглощения

реагента наблюдается гипсохромный сдвиг λ_{max} , а оптическая плотность комплекса резко падает. Оптические характеристики растворов ЭХЦ и его комплексов с галлием в двойной и тройной системах при различных значениях pH обобщены в табл. 1.

Таблица 1.

Оптические характеристики ЭХЦ и его комплексов с галлием в отсутствии и в присутствии катамина АБ

($C_{\text{ЭХЦ}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Ga}} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Кат}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V = 25,0$ мл; $l = 1,0$ см)

рН	λ_{max} , нм ЭХЦ	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ЭХЦ	λ_{max} , нм ЭХЦ – Ga	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ЭХЦ – Ga	λ_{max} , нм ЭХЦ – Ga	$A_{\lambda_{\text{max}}}$ ЭХЦ – Ga
	на фоне воды		на фоне воды		на фоне реагента	
Без катамина АБ						
2,56	508	0,8692	537	1,0946	550	0,4203
3,60	515	0,8511	536	1,3991	540	0,5923
4,70	519	0,7940	538	1,1391	536	0,4327
5,30	519	0,2615	533	0,3873	535	0,1436
6,16	437	0,4297	442	0,3766	537	0,0313
1,0·10 ⁻³ моль/л катамина АБ						
2,56	512	0,7948	530	0,7897	593	0,3871
3,60	512	0,8027	598	1,1009	603	0,9788
4,70	514	0,7572	602	0,8847	610	0,8149
5,30	513	0,7541	609	0,7772	617	0,6882
6,16	450	0,5223	615	0,8979	617	0,8515

Известно, что концентрация ПАВ существенно влияет на оптические характеристики комплексов «органический реагент – металл», поэтому рассмотрено влияние концентрации катамина АБ на фотометрические характеристики комплексов ионов галлия (III) с ЭХЦ (табл. 2) при рН 3,60 и 4,70. При рН 4,70 в рас-

творах ЭХЦ – Кат и комплексов ЭХЦ – Ga – Кат наблюдалось выпадение осадков в случае концентрации катамина АБ в диапазоне $(2,6–5,2) \cdot 10^{-4}$ моль/л. При содержании ПАВ $5,2 \cdot 10^{-3}–2,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л окраска растворов комплексов практически не отличается от окраски растворов красителя.

Таблица 2.

Влияние концентрации катамина АБ на спектрофотометрические характеристики ЭХЦ и его комплексов с галлием ($C_{\text{ЭХЦ}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Ga}} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $V = 25,0$ мл; $l = 1,0$ см)

рН	C_{Kat} , моль/л	λ_{max} , нм ЭХЦ – Кат	$A_{\lambda_{\text{max}}}$	λ_{max} , нм ЭХЦ – Ga – Кат	$A_{\lambda_{\text{max}}}$
3,60	0	515	0,8511	540	0,5923
	$5,2 \cdot 10^{-4}$	513	0,8079	603	0,9146
	$2,6 \cdot 10^{-3}$	512	0,9267	608	0,2241
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	512	0,8027	603	0,9788
4,70	0	519	0,7940	536	0,4327
	$5,2 \cdot 10^{-5}$	519	0,4044	536	0,4122
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	514	0,7572	610	0,8149

Ввиду того, что при концентрации катамина АБ $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается максимальная интенсивность светопоглощения, дальнейшие исследования проводились при данной концентрации катамина АБ.

При рН 3,60 и 4,70 изучено развитие окраски во времени в двойной системе и в присутствии $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л катамина АБ. Измерения оптической плотности проводили на фоне холостого опыта через каждые 5 минут в кювете на 0,5 см. Установлено, что окраска комплексов в системе ЭХЦ – Ga при рН 3,60 развивается в течение 20 минут и сохраняет устойчивость до 40 минут, далее наблюдается небольшой рост оптической плотности. В системе ЭХЦ – Ga – Кат для развития окраски комплексов при рН 3,60 достаточно 5 минут, устойчивость окраски сохраняется во всем диапазоне измерений.

При рН 4,70 интервал устойчивости окраски комплексов в обеих системах составляет от 5 до 25 минут, далее наблюдается уменьшение оптической плотности.

В оптимальных условиях комплексообразования галлия с ЭХЦ построены градуировочные графики при рН 3,60 и 4,70, по которым рассчитывали коэффициенты молярного светопоглощения комплексов в двойной и тройной системах (рис. 3, 4).

В таблице 3 представлены основные фотометрические характеристики для определения ионов галлия (III) с ЭХЦ в двойной и тройной системах. Как видно из таблицы, коэффициенты молярного светопоглощения комплекса галлия с ЭХЦ в присутствии катамина АБ при рН 3,60 в 2,3 раза выше, чем в двойной системе.

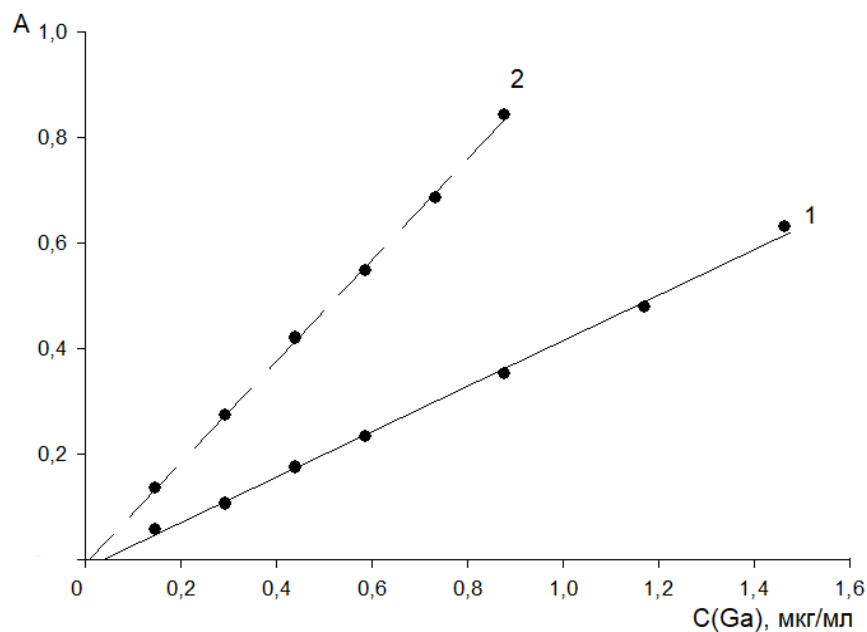


Рис. 3. Градуировочные графики при pH 3,60 для систем ЭХЦ – Ga ($C_{\text{ЭХЦ}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см; $\lambda = 540$ нм, 1) и 2) ЭХЦ – Ga – Kat ($C_{\text{ЭХЦ}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Kat}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см; $\lambda = 603$ нм, 2)

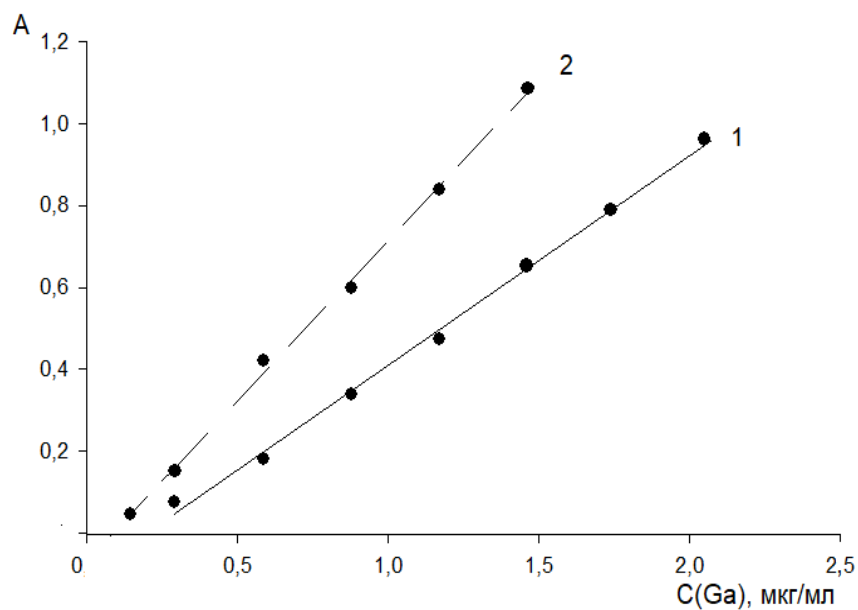


Рис. 4. Градуировочные графики при pH 4,70 для систем 1) ЭХЦ – Ga ($C_{\text{ЭХЦ}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см; $\lambda = 536$ нм, 1) и 2) ЭХЦ – Ga – Kat ($C_{\text{ЭХЦ}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Kat}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см; $\lambda = 610$ нм, 2)

Таблица 3.

Оптические характеристики комплексов галлия (III) с ЭХЦ в двойной системе и в присутствии катамина АБ

рН	Система	Интервал линейности градуировочного графика, C_{Ga} , мкг/мл	λ , нм	ε
3,60	ЭХЦ – Ga	0,15–1,46	540	$2,78 \cdot 10^4$
	ЭХЦ – Ga – Kat	0,15–0,90	603	$6,53 \cdot 10^4$
4,70	ЭХЦ – Ga	0,25–2,00	536	$3,18 \cdot 10^4$
	ЭХЦ – Ga – Kat	0,15–1,45	610	$5,06 \cdot 10^4$

Изучение соотношения компонентов в комплексах галлия с ЭХЦ. Методами изомолярных серий и насыщения при pH 3,60 и 4,70 определены составы комплексов галлия с ЭХЦ в двойной и тройной системах.

Анализ кривых насыщения по реагенту показал, что в двойной системе при pH 3,60 и 4,70 наблюдается ступенчатое комплексообразование, сначала образуется комплекс с соотношением ЭХЦ : Ga = 1:1, а при избытке реагента – 2:1. Такие же соотношения [ЭХЦ] : [Ga³⁺] показал и метод изомолярных серий. В присутствии катамина АБ как при pH 3,60, так и 4,70 образуется комплекс галлия с ЭХЦ с соотношением компонентов [ЭХЦ] : [Ga³⁺] = 3:1.

Полученные результаты исследований согласуются с имеющимися литературными данными [3, 16], согласно которым введение ПАВ способствует увеличению числа координируе-

мых ионом металла лигандов и разрушению существующих хелатов. Это связано с уменьшением гидратации и полярности реагента, модифицированного ПАВ.

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что введение КПАВ в систему ЭХЦ – Ga улучшает оптические характеристики комплекса. Контрастность и интенсивность светопоглощения реакции значительно увеличиваются, что приводит к существенным bathochromным сдвигам на кривых светопоглощения комплексов.

Результаты по определению состава комплексов ионов галлия (III) с ЭХЦ в различных условиях и рассчитанные по методу Бабко условные константы устойчивости приведены в табл. 4. Наибольшей устойчивостью обладают комплексы галлия с ЭХЦ, образующиеся при pH 3,60.

Таблица 4.

Константы устойчивости комплексов галлия с ЭХЦ в двойной системе и в присутствии катамина АБ

pH	Система	[ЭХЦ] : [Ga ³⁺]	λ, нм	β'
3,60	ЭХЦ – Ga	2:1	540	7,11·10 ¹⁸
	ЭХЦ – Ga – Kat	3:1	603	1,96·10 ²⁸
4,70	ЭХЦ – Ga	2:1	536	9,78·10 ¹⁶
	ЭХЦ – Ga – Kat	3:1	610	4,96·10 ²²

Исследование влияния мешающих ионов на комплексообразование галлия с ЭХЦ в присутствии катамина АБ. Для разработки методики спектрофотометрического определения ионов галлия с ЭХЦ в присутствии катамина АБ при pH 3,60 изучено влияние мешающих ионов.

В литературных источниках имеются данные по изучению влияния мешающих ионов на определение галлия с другими красителями. Так, в статье [17] авторы пришли к выводу, что на определение галлия с ПКФ в присутствии катамина АБ мешающее действие оказывают

ионы алюминия и индия. В работе [18] установлено, что на образование комплекса Ga(III) с пиридилазорезорцином (ПАР) влияют ионий, таллий и железо (III), которые способны образовывать окрашенные соединения с ПАР, тем самым завышая величину оптической плотности раствора комплекса. В связи с этим рассмотрено влияние ряда ионов металлов на определение ионов галлия (III) с ЭХЦ в системе с катамином АБ при pH 3,60.

Согласно полученным данным, сильное мешающее влияние оказывают ионы алюминия и

железа (III). Также значительная погрешность определения ионов галлия наблюдается при введении таких металлов, как скандий, лантан, цинк, никель и марганец. Погрешность определения менее 5% наблюдается в присутствии следующих мольных соотношений галлия к соответствующим металлам: Co(II) – 1:2, Cu(II) – 1:1, In(III) – 1:1, Sc(III) – 1:0,25, La(III) – 1:0,5, Ca(II) – 1:0,5, Ce(II) – 1:1, Pb(II) – 1:1, Ni(II) – 1:0,25, Mg(II) – 1:1, Mn(II) – 1:0,5, Ba(II) – 1:2 и 1:1, Zr(IV) – 1:1, Sr(II) – 1:1.

Оценка правильности и сходимости результатов измерений. При обработке результатов для оценки качества анализа применяются два важных метрологических показателя – правильность и сходимость, которые характеризуют систематические и случайные погрешности определения концентраций веществ, в нашем случае, ионов галлия. Численной мерой сходимости является абсолютное или относительное стандартное отклонение, рассчитываемое из результатов нескольких параллельных определений [19, 20].

Анализ комплексов ЭХЦ с ионами галлия в присутствии катамина АБ проводился спектрофотометрическим методом в одних и тех же условиях в течение короткого промежутка времени.

При оценке результатов измерений параллельно исследовались 5 проб. Для этого в мерную колбу на 25,0 мл вводили 1,0 мл $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора реагента, 3,0 мл буферного раствора (рН 3,60), 2,5 мл $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора иона металла и 2,0 мл $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора катамина АБ, доводили смесь до метки дистиллированной водой. Таким же образом готовилась холостая проба.

Результаты расчетов представлены в табл. 5. Согласно проведенным анализам, доверительные границы содержания ионов галлия составляют $18,57 \pm 0,14$ мкг/25мл. Относительная ошибка измерений составила менее 1%.

В целом же метрологический анализ исследуемых растворов, как видно из таблицы, дает высокую сходимость результатов измерений.

Таблица 5.

Оценка правильности и сходимости результатов измерений комплексообразования галлия с ЭХЦ в присутствии катамина АБ при рН 3,60 ($C_{\text{ЭХЦ}} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Кат}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $n = 5$; $P = 0,95$; $l = 1,0$ см; $\lambda = 603$ нм)

Введено Ga(III), мкг/25мл	Найдено Ga(III), мкг/25мл	$X_{\text{ср}}$	S	$S_{\text{г}}$	Относительная ошибка, %
18,38	18,55	18,57	0,11	0,006	0,98
	18,50				
	18,73				
	18,63				
	18,43				

Заключение

Обобщая полученные результаты, следует отметить, что как в двойной системе, так и в присутствии катамина АБ оптические характеристики комплексов галлия с ЭХЦ и селективность определения выше при рН 3,60, чем при

4,70. Образование комплексов галлия в системе ЭХЦ – Ga – Кат при рН 3,60–4,70 сопровождается батохромными сдвигами, повышением устойчивости и гиперхромным эффектом. Введение катамина АБ приводит увеличению: коэффициента молярного светопоглощения в 2,3

раза (рН 3,60), количества закомплексованных молекул реагента и константы устойчивости комплексов. Определению галлия с ЭХЦ и катамином АБ мешают ионы железа (III), алюми-

ния, скандия, лантана, цинка, никеля и марганца. А в присутствии Co(II), Cu(II), In(III), Ca(II), Ce(II), Pb(II), Mg(II), Ba(II), Zr(IV) и Sr(II) погрешность определения не превышает 5%.

Список источников

1. *Неудачина Л.К., Петрова Ю.С.* Применение поверхностно-активных веществ в анализе. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. 76 с. EDN: YMJAOF
2. *Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Штыков Л.С.* Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58, № 7. С. 732-733. EDN: OOCOCX
3. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В.* О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ в системах органический реагент – ион металла – ПАВ // Журнал аналитической химии. 1978. Т. 33, № 8. С. 1473–1480. EDN: VKRWZJ
4. *Альбота Л.А., Сердюк Л.С., Заверач М.М.* Фотометрическое определение ртути дитизоном и хлоридом N-цетилпиридиния // Журнал аналитической химии. 1981. Т. 36, № 2. С. 270–274.
5. *Белоусова В.В., Чернова Р.К.* ПАВ в спектрофотометрическом анализе. Комплекс титана с дисульфобензилфлуороном и длинноцепочечными аминами // Журнал аналитической химии. 1977. Т. 32, № 9. С. 1669–1671.
6. *Бурмаа Д., Сайнжаргал Б., Энхтуяа М.* Применение поверхностно-активных веществ для оптимизации условий комплексообразования празеодима (III) с тиазолилазорезорцином // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. Т. 12, № 1. С. 7–11. EDN: TMMQUZ
7. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуолом S в присутствии катамина АБ // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, № 1. С. 39-53. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-1-39-53>
8. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* Влияния катамина АБ на комплексообразование лантана и тулия с ксиленовым оранжевым // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, № 1. С. 28–38. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-1-28-38>
9. *Драчев А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е.* Комплексообразование эриохромцианина R с ионами алюминия и железа (III) в присутствии ПАВ // Вестник Пермского университета. Серия "Химия". 2021. Т. 11, № 2. С. 114-125. DOI: 10.17072/2223-1838-2021-2-114-125 EDN: TNSRBX
10. *Денисова С.А., Леснов А.Е.* Влияние поверхностно-активных веществ на спектрофотометрические характеристики комплексов скандия с эриохромцианином R // Вестник Пермского университета. Серия "Химия". 2021. Т. 11, № 3. С. 184–192. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-3-184-192>
11. *Поверхностно-активные вещества и композиции.* Справочник / под ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО "ФирмаКлавель", 2002. 748 с.
12. *Ельчищева Ю.Б.* Спектрофотометрические методы анализа. Пермь: ПГНИУ, 2023. 188 с.
13. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

14. Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В., Рябушко О.П. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1968. 335 с.
15. Тихонов В.Н., Анисимова Т.М. Исследование комплексообразования некоторых элементов с эриохромцианином R // Журнал аналитической химии. 1983. Т. 38, № 5. С. 778.
16. Чернова Р.К. Влияние некоторых коллоидных поверхностно-активных веществ на спектрофотометрические характеристики хелатов металлов с хромофорными органическими реагентами // Журнал аналитической химии. 1977. Т. 32, № 8. С. 1477–1486.
17. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование и гель-экстракция галлия с пирокатехиновым фиолетовым в расслаивающихся системах вода – ПАВ – неорганический высаливатель // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7, № 1. С. 39–45. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2017-1-39-48>
18. Нечипоренко Н.И. Спектрофотометрические методы определения галлия и индия в воздухе // Гигиена и санитария. 1971. № 11. С. 73–76.
19. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.
20. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 2003. 560 с.

Информация об авторах

Светлана Александровна Денисова, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614068, Россия, г. Пермь, Букирева, 15), sw.denisova@yandex.ru

Елизавета Анатольевна Югова, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614068, Россия, г. Пермь, Букирева, 15).

Светлана Александровна Заболотных, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет» (614068, Россия, г. Пермь, Букирева, 15); научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих реагентов, Институт технической химии УрО РАН (614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3), zabolotsveta@mail.ru

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 22 апреля 2025 г.; принята к публикации 21 июня 2025 г.

References

1. Neudachina, L.K. and Petrova, Yu.S. (2017) *Primeneniye poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v analize* [Application of surfactants in analysis], Ural University, Ekaterinburg. (In Russian).
2. Shtykov, S.N., Goryacheva, I.Yu. and Shtykova, L.S. (2003) “Micelles and microemulsions in seprstion and preconcentration”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 58, no. 7, pp. 732–733. (In Russian).
3. Savvin, S.B., Chernova, R.K., and Belousova, V.V. (1978) О mekhanizme deystviya kationnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v sistemakh organicheskoy reagent – ion metalla – PAV [About the

mechanism of action of cationic surfactants in the systems of organic reagent – metal ion – surfactant], *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 33, no. 8, pp. 1473–1480. (In Russian).

4. Albota, L.A., Serdyuk, L.S. and Zaverach, M.M. (1981) Fotometricheskoye opredeleniye rtuti diti-zonom i khloridom N-tsetilpiridiniya [Photometric determination of mercury with dithizon and N-cetylpyridinium chloride], *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 36, no. 2, pp. 270–274. (In Russian)

5. Belousova, V.V. and Chernova, R.K. (1977) PAV v spektrofotometricheskom analize. Kompleks ti-tana s disulfofenilfluoronom i dlinnotsepochechnymi aminami [Surfactants in spectrophotometric analysis. Titanium complex with disulfophenylfluorone and long-chain amines], *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 32, no. 9, pp. 1669–1671. (In Russian)

6. Burmaa, D. Sainjargal, B and Enkhtuya, M. (2015), “Application of surfactants for optimization of complex formation Pr (III) with TAR”, *Proceedings of Universities. Applied chemistry and Biotechnology*, vol. 12, no. 1, pp. 7–11.

7. Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2018), “Complexing of copper (II), aluminum and zirconium ions with chromazurol S in the presence of catamin AB”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 39–53. (In Russian).

8. Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2019) “Effect of Catamine AB on complex formation of Lanthanum and Thulium with Xylenol orange”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 1, pp.28–38 (In Russian).

9. Drachev, A.M., Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2021) “Chemistrycomplexation of eriochromcyanine R with aluminum and iron (III) ions in the presence of surfactants”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 114–125 (In Russian).

10. Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2021) “Influence of Surfactances on the Spectrophotometric Characteristics of Scandium Complexes With Eriochromcyanine R”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 3, pp.184–192 (In Russian).

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

12. Elchishcheva Yu.B. *Spektrofotometricheskiye metody analiza: uchebnoye posobiye* [Spectrophotometric methods of analysis: a tutorial], Perm State National Research University, Perm. (In Russian)

13. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1986) *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guidance to photometric methods analysis], Chimia, Leningrad (In Russian).

14. Babko, A.K., Pilipenko, A.T., Pyatnitsky, I.V. and Ryabushko, O.P. (1968) *Fiziko-khimicheskiye metody analiza* [Physico-chemical methods of analysis], High School, Moscow. (In Russian).

15. Tikhonov V.N., Anisimova T.M. (1983) “Investigation of the complexation of some elements with Eriochrome cyanine R”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 38, no. 5, pp. 778. (In Russian).

16. Chernova, R.K. (1977) “Effect Of Some Colloidal Surfactants on Spectrophotometric Characteristics of Metal Chelates With Chromophoric Organic Reagents”, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 32, no. 9, pp. 1477–1486. (In Russian)

17. Denisova, S.A. and Lesnov, A.E. (2017) “Complexing and Gel Extraction of Gallium With Pyrocatechol Violet in Stratifying System Water – Surfactant – Inorganic Salting-Out Agent”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp.39–45 (In Russian).
18. Nechiporenko N.I. (1971) Spektrofotometricheskiye metody opredeleniya galliya i indiya v vozdukh [Spectrophotometric methods for gallium and indium determining in the air], *Hygiene and Sanitation*, no. 11, pp. 73–76. (In Russian)
19. Charykov A.K. *Matematicheskaya obrabotka rezultatov khimicheskogo analiza* [Mathematical processing of chemical analysis results]. Chemistry, Leningrad. (In Russian)
20. Kharitonov Yu.Ya. *Analiticheskaya khimiya* [Analytical chemistry], Higher School, Moscow. (In Russian)

Information about the authors

Svetlana A. Denisova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva St., Perm, 614068, Russia), sw.denisova@yandex.ru

Elizaveta A. Yugova, student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva St., Perm, 614068, Russia).

Svetlana A. Zabolotnykh, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukireva St., Perm, 614068, Russia), Researcher of the Laboratory of Organic Complexing Reagents, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Akademika Koroleva St., Perm, Russia, 614013), zabolotsveta@mail.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 22 April 2025; accepted 21 June 2025

— ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

Научная статья

УДК 547.745

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-74-82>

**Взаимодействие 3-ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов
с тиогликолевой кислотой**

Яна Денисовна Фёдорова, Александр Иванович Кобелев, Андрей Николаевич Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Исследовано взаимодействие пирролобензоксазинтрионов с тиогликолевой кислотой, изучены механизмы протекающих реакций. Методами спектроскопии (ЯМР, ИК) идентифицированы продукты превращения, а также установлены их температуры плавления и растворимость.

Ключевые слова: пирролобензоксазинтрионы; S-нуклеофилы; тиогликолевая кислота.

Для цитирования: Фёдорова Я.Д., Кобелев А.И., Масливец А.Н. Взаимодействие 3-ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с тиогликолевой кислотой // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т.15, № 1. С. 74–82. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-74-82>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-74-82>

**Interaction of 3-aroilpyrrol[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones
with thioglycolic acid**

Yana D. Fedorova, Alexandr I. Kobelev, Andrey N. Maslivets

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. The interaction of pyrrolobenzoxazinetriones with thioglycolic acid was investigated, the mechanisms of the reactions were studied. The transformation products were identified by spectroscopy methods (NMR, IR), and their melting points and solubility were determined.

Keywords: pyrrolobenzoxazinetriones; S-nucleophiles; thioglycolic acid.

For citation: Fedorova, Ya.D., Kobelev A.I., Maslivets, A.N. (2025) Interaction of 3-aroilpyrrol[2,1-c][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with thioglycolic acid, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 2, pp. 74–82. (in Russ.) <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-74-82>

Пирролобензоксазинтрионы (ПБТ) являются многофункциональными органическими соединениями, так как получено много гетероциклических систем в результате нуклеофильных превращений ПБТ с различными нуклеофильными реагентами [1–6].

Реакции 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов с S-нуклеофилами мало изучены [7]. Превращения ПБТ под действием серосодержащих нуклеофилов приводят к гетероциклическим системам, содержащим в своем составе серу [8, 9]. Многие органические соединения серы являются веществами, обладающими биологической активностью [10–12].

Нами проведено исследование взаимодействия 3-ароилпирроло[2,1-*c*][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона (**1a**) с тиогликолевой кислотой, путем выдерживания реагентов в соотношении 1:1 в среде безводного этилацетата при температуре 65°C в течение суток (до исчезновения фиолетовой окраски исходного ПБТ) (схема 1). При взаимодействии ПБТ с тиогликолевой кислотой при повышенной температуре

тиогликолевая кислота димеризуется с выделением водорода, который реагирует с ПБТ.

Установлено, что в результате образуются 3-бензоил-2-гидрокси-1*H*-бензо[*b*]пирроло[1,2-*d*]-[1,4]оксазин-1,4(3*aH*)-дион и 2-((3-бензоил-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1*H*-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (**2a** и **3a**).

Соединение **3a** – бесцветное высокоплавкое вещество, легкорастворимое в ДМСО и ДМФА, ацетоне, растворимое в этаноле, труднорастворимое в ароматических углеводородах, четыреххлористом углеводе, 1,4-диоксане, хлороформе, нерастворимое в алканах, этилацетате и воде, дающее положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольной гидроксильной группы со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектре ИК соединения **3a** присутствуют полосы валентных колебаний группы OH (3187 см⁻¹), лактонной, лактамной и бензоильной карбонильных групп (1668-1789 см⁻¹).

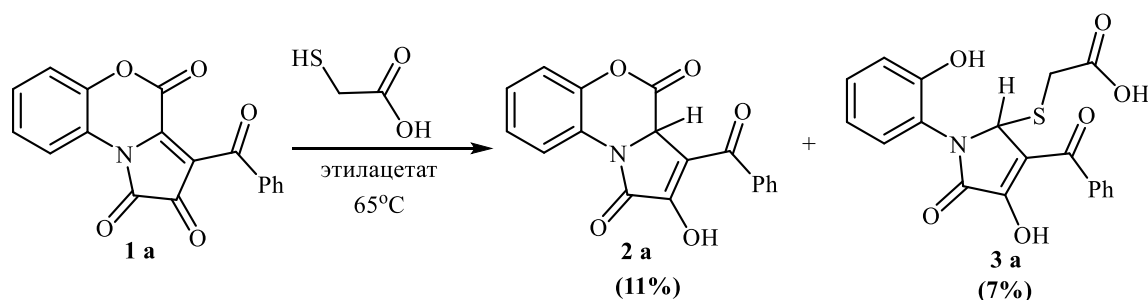


Схема 1. Взаимодействие ПБТ (**1a**) с тиогликолевой кислотой в этилацетате при температуре 65 °C

В спектре ЯМР ¹H соединения **3a**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствует синглет протона при атоме углерода C^{3a} (5.87 м.д.), а также уширенный синглет протона группы OH (11.81 м.д.).

В спектре ЯМР ¹³C соединения **3a**, кроме сигналов атомов углерода алифатических заместителей, ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют характерные сигналы атома C^{3a} (55.6 м.д.) и бензоильной карбонильной группы (189.3 м.д.).

Проведено исследование влияния условий проведения взаимодействия пирролобензоксазинтриона **1а** с тиогликолевой кислотой на выход соединения **3а**. Результаты исследования приведены в таблице.

Таблица.

Результаты исследования влияния условий проведения реакции на выход продукта реакции **3а** при комнатной температуре.

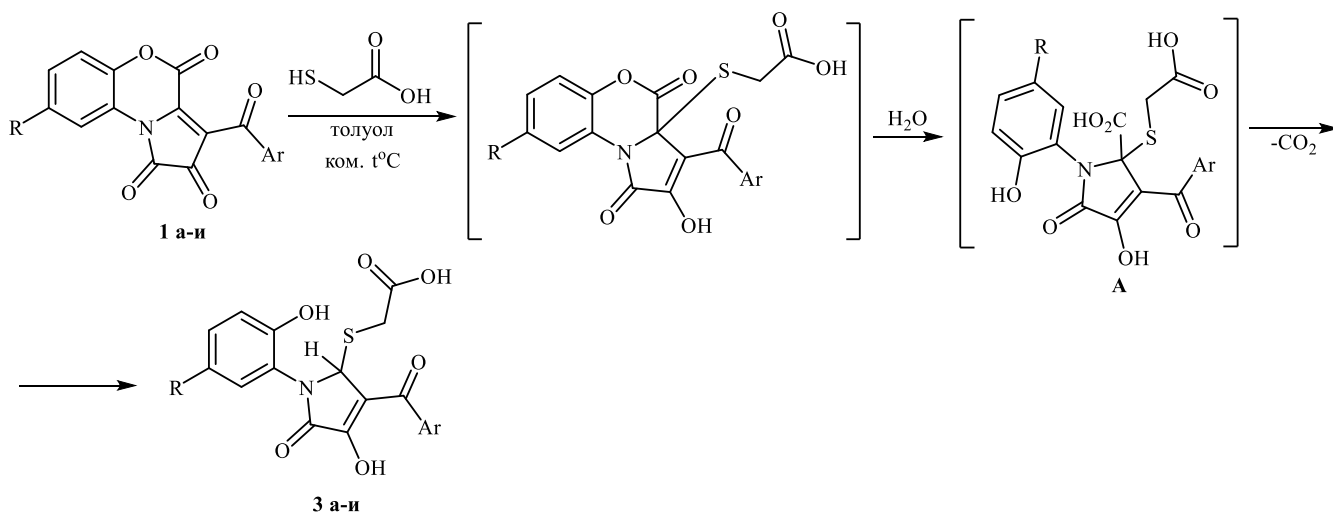
Растворитель	Соотношение реагентов (1а:ТГК)	Выход соединения 3а, %
Этилацетат	1:2	18
Этилацетат	1:4	48
Дихлорметан	1:1	40
Толуол	1:1	75
Толуол	1:2	80
Толуол	1:4	73

Исходя из данных таблицы подобраны оптимальные условия для синтеза соединений **3**, а

именно выдерживание реагентов в среде безводного толуола с избытком тиогликолевой кислоты (1:2) при комнатной температуре.

Далее исследовано взаимодействие 3-ароилпирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов (**1а-и**) с тиогликолевой кислотой в подобранных оптимальных условиях (схема 2). В результате взаимодействия были получены 2-((3-ароил-4-гидрокси-1-(2-гидроксиарил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусные кислоты (**3а-и**).

Исследуемое взаимодействие протекает, по-видимому, через стадию присоединения SH-группы тиогликолевой кислоты к атому углерода C^{3a} пирролдионов **1а-и**, гидролизом лактонной карбонильной группы с образованием кислоты **A** с последующим декарбоксилированием и образованием соединений **3а-и**.



1,3: Ar = Ph, R = H (**а**); Ar = Ph, R = Cl(**б**); Ar = Ph, R = Br (**в**); Ar = C₆H₄Cl-4, R = H (**г**);

Ar = C₆H₄Br-4, R = H (**д**); Ar = C₆H₄F-4, R = H(**е**), Ar = Ph, R = Me(**ж**);

Ar = C₆H₄Me-4, R = H (**з**); Ar = C₆H₄OMe-4, R = H (**и**).

Схема 2. Взаимодействие ПБТ (**1а-и**) с тиогликолевой кислотой в оптимальных условиях

Соединения **3а-и** – желтые высокоплавкие вещества, легкорастворимые в ДМСО и ДМФА, ацетоне, растворимые в этаноле, труднорастворимые в ароматических углеводородах, четыреххлористом углероде, 1,4-диоксане,

хлороформе, нерастворимые в алканах, этилацетате и воде, дающие положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольной гидроксильной группы со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В спектрах ИК соединений **3а-и** присутствуют полосы валентных колебаний групп ОН ($3078\text{--}3179\text{ см}^{-1}$), лактонной, лактамной и ароматильной карбонильных групп ($1661\text{--}1764\text{ см}^{-1}$).

В спектрах ЯМР ^1H соединений **3а-и**, кроме сигналов протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют два дублета группы CH_2 ($3.19\text{--}3.10$ и $3.06\text{--}3.03$ м.д.), синглет протона при атоме углерода C^{3a} ($6.19\text{--}6.24$ м.д.), один синглет протонов группы ОН ($9.69\text{--}10.34$ м.д.), а также два уширенных синглета протонов группы ОН ($11.58\text{--}12.11$ и $12.42\text{--}12.60$ м.д.).

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **3а-и**, кроме сигналов атомов углерода алифатических заместителей, ароматических колец и связанных с ними групп, присутствуют характерные сигналы атома углерода CH_2 -группы ($29.5\text{--}30.0$ м.д.), атома углерода C^{3a} ($62.4\text{--}63.0$ м.д.) и атом углерода в группе --COAr ($187.2\text{--}188.7$ м.д.).

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений записывали на спектрометре PerkinElmerSpectrumTwo в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 в $\text{DMSO-}d_6$. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ на пластинках Sorbfil, Merck, элюенты – этилацетат-метанол, 3:1, этилацетат, проявляли парами йода. Исходные пирролобензоксазинтрионы **1а-и** синтезировали взаимодействием соответствующих енаминов с оксалилхлоридом по ранее описанным методикам [13].

3-бензоил-2-гидрокси-1H-бензо[b]пирроло [1,2-d][1,4]оксазин-1,4(3aH)-дион (2а).

К раствору 0.15 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1а** в 2 мл сухого этилацетата добавили 0.033 мл (1.0 ммоль) тиогликолевой кислоты, оставили при перемешивании и при температуре 65°C в

течение суток (до исчезновения фиолетовой окраски исходного пирролдиона **1а**), выпавший осадок отфильтровали. Выход 0.020 г (11.05%), бесцветные кристаллы, т.пл. $165\text{--}168^\circ\text{C}$ (разл., этилацетат). ИК спектр, см^{-1} : 3187 (ОН), 1789 , 1720 ($\text{C}^1=\text{O}$, $\text{C}^4=\text{O}$), 1668 (COPh). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5.90 с (C^{3a}H), 7.31 д ($J\ 2.6\text{ Гц}$, $3\text{H}_{\text{аром}}$), 7.51 д-д ($J\ 8.3, 7.0\text{ Гц}$, $2\text{H}_{\text{аром}}$), $7.63\text{--}7.67\text{ м}$ ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.90 д-д-д ($J\ 7.2, 5.7, 3.1\text{ Гц}$, $3\text{H}_{\text{аром}}$), 11.81 уш.с (ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 55.6 (C^{3a}), 113.1 , 116.7 , 120.3 , 123.1 , 124.5 , 126.0 , 128.2 (2C), 129.2 (2C), 132.9 , 137.3 , 143.2 , 150.7 , 160.5 , 163.0 , 189.3 (COPh). $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_5$.

2-((3-бензоил-4-гидрокси-1-(2-гидроксибензил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)-тио) уксусная кислота (3а).

К раствору 0.15 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1а** в 2 мл сухого толуола добавили 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты, оставили при перемешивании при комнатной температуре в течение суток (до исчезновения фиолетовой окраски исходного пирролдиона **1а**), выпавший осадок отфильтровали. Выход 0.144 г (79.56%), желтые кристаллы, т.пл. $165\text{--}169^\circ\text{C}$ (разл., толуол). ИК спектр, см^{-1} : 3536 , 3138 (ОН), 1764 , 1692 ($\text{C}^1=\text{O}$, COOH), 1666 (COPh). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.06 д ($J\ 15.0\text{ Гц}$, CH_2), 3.14 д ($J\ 15.1\text{ Гц}$, CH_2), 6.21 с (C^{3a}H), 6.91 т.д ($J\ 7.6, 1.4\text{ Гц}$, $1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.00 д-д ($J\ 8.2, 1.3\text{ Гц}$, $1\text{H}_{\text{аром}}$), $7.21\text{--}7.25\text{ м}$ ($1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.35 д-д ($J\ 7.8, 1.7\text{ Гц}$, $1\text{H}_{\text{аром}}$), $7.50\text{--}7.54\text{ м}$ ($2\text{H}_{\text{аром}}$), $7.61\text{--}7.65\text{ м}$ ($1\text{H}_{\text{аром}}$), $7.85\text{--}7.87\text{ м}$ ($2\text{H}_{\text{аром}}$), $10.03\text{ -- }9.88\text{ м}$ (1H), 12.02 уш.с (ОН), 12.48 уш.с (ОН). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 29.43 (CH_2), 62.44 (C^{3a}), 116.4 , 116.54 , 119.06 , 122.05 , 128.08 (2C), 128.93 , 129.01 (3C), 132.64 , 137.61 , 151.32 , 153.01 , 163.50 , 170.47 (2C), 188.21 (COPh). $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_6\text{S}$.

Соединения (**3б-и**) синтезированы аналогично.

2-((3-бензоил-1-(5-хлор-2-гидроксифенил)-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (3б).

Получен из раствора 0.150 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1б** и 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты. Выход 0.133 г (66,50%), желтые кристаллы, т.пл. 199-203°C (разл., толуол). ИК спектр, см⁻¹: 3071 (ОН), 1735, 1693 (C^l=O, COOH), 1669 (COPh). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.09 д (*J* 15.2 Гц, CH₂), 3.17 д (*J* 15.1 Гц, CH₂), 6.24 с (1H), 7.00 д (*J* 8.8 Гц, 1H_{аром}), 7.28 д-д (*J* 8.8, 2.7 Гц, 1H_{аром}), 7.48 д (*J* 2.7 Гц, 1H_{аром}), 7.50 – 7.56 м (2H_{аром}), 7.61 – 7.66 м (1H_{аром}), 7.83 – 7.88 м (2H_{аром}), 10.32 с (1H), 12.11 уш.с (ОН), 12.54 уш.с (ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 29.5 (CH₂), 62.4 (C^{3a}), 116.5, 117.8, 122.1, 123.2, 128.1 (2C), 128.5, 128.7, 129.0 (2C), 132.7, 137.5, 151.1, 152.1, 163.4, 170.5 (2C), 188.2 (COPh). C₁₉H₁₂ClNO₆S.

2-((3-бензоил-1-(5-бром-2-гидроксифенил)-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (3в).

Получен из раствора 0.150 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1в** и 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты. Выход 0.152 г (69,73%), желтые кристаллы, т.пл. 194-196°C (разл., толуол). ИК спектр, см⁻¹: 3179 (ОН), 1693, 1683 (C^l=O, COOH), 1668 (COPh). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.10 д (*J* 15.1 Гц, CH₂), 3.16 д (*J* 15.1 Гц, CH₂), 6.23 с (1H), 6.96 д (*J* 8.7 Гц, 1H_{аром}), 7.39 д-д (*J* 8.7, 2.5 Гц, 1H_{аром}), 7.55 – 7.49 м (2H_{аром}), 7.59 д (*J* 2.5 Гц, 1H_{аром}), 7.61 – 7.66 м (1H_{аром}), 7.84 – 7.88 м (2H_{аром}), 10.34 с (1H), 11.94 уш.с (ОН), 12.56 уш.с (ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 29.5 (CH₂), 62.4 (C^{3a}), 109.3, 116.5, 118.4, 123.6, 128.1 (2C), 128.8, 129.1 (2C), 131.3, 131.6, 137.5, 151.2, 152.6, 163.4, 170.5 (2C), 188.1 (COPh). C₁₉H₁₂BrNO₆S.

2-((3-(4-хлорбензоил)-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (3г).

Получен из раствора 0.150 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1г** и 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты. Выход 0.141 г (71,57%), желтые кристаллы, т.пл. 190-195°C (разл., толуол). ИК спектр, см⁻¹: 3128 (ОН), 1710, 1691 (C^l=O, COOH), 1665 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.05 д (*J* 15.2 Гц, CH₂), 3.12 д (*J* 15.2 Гц, CH₂), 6.19 с (1H), 6.90 т-д (*J* 7.6, 1.3 Гц, 1H_{аром}), 6.99 д-д (*J* 8.2, 1.4 Гц, 1H_{аром}), 7.23 д-д-д (*J* 8.2, 7.3, 1.7 Гц, 1H_{аром}), 7.34 д-д (*J* 7.9, 1.7 Гц, 1H_{аром}), 7.55 – 7.61 м (2H_{аром}), 7.83 – 7.88 м (2H_{аром}), 9.96 с (1H), 12.48 уш.с (2ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 29.8 (CH₂), 62.9 (C^{3a}), 116.6, 117.1, 119.6, 122.5, 128.7 (3C), 129.5, 131.4 (3C), 136.9, 138.0, 152.4, 153.6, 163.9, 171.1, 187.4 (COAr). C₁₉H₁₂ClNO₆S.

2-((3-(4-бромбензоил)-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (3д).

Получен из раствора 0.150 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1д** и 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты. Выход 0.144 г (66,06%), желтые кристаллы, т.пл. 174-178 °C (разл., толуол). ИК спектр, см⁻¹: 3132 (ОН), 1711, 1690 (C^l=O, COOH), 1661 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.05 д (*J* 15.2 Гц, CH₂), 3.12 д (*J* 15.2 Гц, CH₂), 6.19 с (1H), 6.90 т-д (*J* 7.6, 1.3 Гц, 1H_{аром}), 6.9 – 7.02 м (1H_{аром}), 7.23 т-д (*J* 7.8, 1.7 Гц, 1H_{аром}), 7.34 д-д (*J* 7.9, 1.7 Гц, 1H_{аром}), 7.69 – 7.81 м (4H_{аром}), 9.91 – 10.02 м (1H), 12.42 уш.с (2ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 29.8 (CH₂), 62.9 (C^{3a}), 116.6, 117.1, 119.6, 122.5, 127.1, 129.5 (2C), 131.5 (3C), 137.3, 152.5, 153.6, 163.9, 171.1 (2C), 187.6 (COAr). C₁₉H₁₂BrNO₆S.

2-((3-(4-фторбензоил)-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (3е).

Получен из раствора 0.150 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1е** и 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты. Выход 0.124 г (65,26%), желтые кристаллы, т.пл 188-192°C (разл., толуол). ИК спектр, см⁻¹: 3095 (ОН), 1715, 1693 (C^l=O, COOH), 1665 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.05 д (*J* 15.1 Гц, CH₂), 3.12 д (*J* 15.1 Гц, CH₂), 6.19 с (1H), 6.90 т.д (*J* 7.6, 1.4 Гц, 1H_{аром}), 6.99 д.д (*J* 8.2, 1.3 Гц, 1H_{аром}), 7.23 д.д.д (*J* 8.1, 7.4, 1.7 Гц, 1H_{аром}), 7.31 – 7.37 м (3H_{аром}), 7.90 – 7.96 м (2H_{аром}), 9.96 с (1H), 12.54 уш.с (2ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 29.9 (CH₂), 62.9 (C^{3a}), 115.7 (*J* 21.9 Гц, 2C), 116.8, 117.1, 119.6, 122.6, 129.5, 132.5 (*J* 9.4 Гц, 2C), 134.8 (*J* 2.7 Гц), 152.0, 153.6, 164.7 (*J* 251.4 Гц), 171.1 (2C), 172.4, 187.2 (COAr). C₁₉H₁₂FNO₆S.

2-((3-бензоил-1-(5-метил-2-гидроксифенил)-4-гидрокси-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (3ж).

Получен из раствора 0.150 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1ж** и 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты. Выход 0.155 г (82,45%), желтые кристаллы, т.пл 185-188°C (разл., толуол). ИК спектр, см⁻¹: 3151 (ОН), 1728, 1692 (C^l=O, COOH), 1668 (COPh). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.25 с (Me), 3.05 д (*J* 15.0 Гц, CH₂), 3.14 д (*J* 15.0 Гц, CH₂), 6.19 с (1H), 6.88 д (*J* 8.2 Гц, 1H_{аром}), 7.03 д.д (*J* 8.3, 2.1 Гц, 1H_{аром}), 7.15 д (*J* 2.1 Гц, 1H_{аром}), 7.52 д.д (*J* 8.2, 6.9 Гц, 2H_{аром}), 7.6 – 7.66 м (1H_{аром}), 7.83 – 7.87 м (2H_{аром}), 9.69 м (1H), 12.55 уш.с (2ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.5 (Me), 29.9 (CH₂), 62.9 (C^{3a}), 116.9, 116.9, 122.3, 128.4, 128.6, 128.6 (2C), 129.3, 129.6 (2C), 129.7, 129.9, 133.2, 151.2, 151.9, 164.0, 171.1, 188.7 (COPh). C₂₀H₁₅NO₆S.

2-((3-(4-метилбензоил)-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (3з).

Получен из раствора 0.150 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1з** и 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты. Выход 0.153 г (81,38%), оранжевые кристаллы, т.пл 184-187°C (разл., толуол). ИК спектр, см⁻¹: 3133 (ОН), 1711, 1692 (C^l=O, COOH), 1665 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.41 с (Me), 3.04 д (*J* 15.0 Гц, CH₂), 3.13 д (*J* 15.0 Гц, CH₂), 6.20 с (1H), 6.90 т.д (*J* 7.6, 1.3 Гц, 1H_{аром}), 6.99 д.д (*J* 8.2, 1.2 Гц, 1H_{аром}), 7.23 т.д (*J* 7.8, 1.6 Гц, 1H_{аром}), 7.30 – 7.37 м (3H_{аром}), 7.77 д (*J* 7.9 Гц, 2H_{аром}), 9.96 с (1H), 12.54 уш.с (2ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 21.7 (Me), 30.0 (CH₂), 63.0 (C^{3a}), 117.1, 119.6, 122.3 (3C), 129.5, 129.6, 129.8 (3C), 135.5, 143.7, 151.3, 153.6, 164.1, 170.9, 188.4 (COAr). C₂₀H₁₅NO₆S.

2-((3-(4-метоксибензоил)-4-гидрокси-1-(2-гидроксифенил)-5-оксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)тио)уксусная кислота (3и).

Получен из раствора 0.150 г (1.0 ммоль) пирролдиона **1и** и 0.066 мл (2.0 ммоль) тиогликолевой кислоты. Выход 0.133 г (68,21%), желтые кристаллы, т.пл 185-187°C (разл., толуол). ИК спектр, см⁻¹: 3176 (ОН), 1708, 1691 (C^l=O, COOH), 1667 (COAr). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3.03 д (*J* 15.0 Гц, CH₂), 3.12 д (*J* 15.0 Гц, CH₂), 3.87 с (OMe), 6.20 с (1H), 6.90 т.д (*J* 7.6, 1.4 Гц, 1H_{аром}), 6.99 д.д (*J* 8.2, 1.4 Гц, 1H_{аром}), 7.03 – 7.10 м (2H_{аром}), 7.22 д.д.д (*J* 8.1, 7.3, 1.7 Гц, 1H_{аром}), 7.34 д.д (*J* 7.8, 1.7 Гц, 1H_{аром}), 7.86 – 7.90 м (2H_{аром}), 9.96 с (1H), 12.51 уш.с (2ОН). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 29.5 (CH₂), 55.5 (OMe), 62.6 (C^{3a}), 113.5 (3C), 116.5, 119.0, 122.1, 128.9, 129.1, 130.1, 131.6 (3C), 150.1, 153.0, 163.1, 163.6, 170.4, 186.7 (COAr). C₂₀H₁₅NO₇S.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проектFSNF-2025-0013).

Список источников

1. Машевская И.В., Махмудов Р.Р., Александрова Г.А. и др. Синтез, анальгетическая и антибактериальная активность продуктов взаимодействия гетерено[а]-дигидро-2,3-пирролдионов с фенилгидразинами // Химико-фармацевтический журнал. 2001. Т. 35. № 2. С. 11–13. <https://doi.org/10.1023/A1010464619724>
2. Куслина Л.В., Машевская И.В., Слепухин П.А. и др. Новое направление взаимодействия гетерено[а]пиррол-2,3-дионов с NH-нуклеофилами // Журнал органической химии 2012. Т. 48. № 1. С. 149–150. <https://doi.org/10.1134/S1070428012010253>
3. Степанова Е.Е., Масливец А.Н. Региоселективная альдольная конденсация пирролобензоксазинтрионов и циклоалканонов // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 9. С. 1380–1381. <https://doi.org/10.1134/S1070428014090267>
4. Рачева Н.Л., Масливец А.Н. Спиро-гетероциклизация пирроло[2,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-триона под действием димедона // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, № 1. С. 152–153. <https://doi.org/10.1134/S1070428007010241>
5. Бабеньшиева А.В., Масливец В.А., Масливец А.Н. Спиро-гетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием тиомочевины // Журнал органической химии. 2007. Т. 43, № 10. С. 1579–1580 <https://doi.org/10.1134/S107042800710034>
6. Тутынина Н.М., Таурова Л.Ф., Масливец А.Н. Прямая спиро-гетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием дифенилгуанидина // Журнал органической химии. 2014. Т. 50, № 8. С. 1232–1233. <https://doi.org/10.1134/S1070428014080284>
7. Lukmanova D.N., Pchelintseva D.I., Dmitriev M.V. et al. Reaction of Hetareno [e] pyrrole-2, 3-diones with Thiols: An Approach to Two Distinct 5-Thio-Substituted Pyrrole-2-one Derivatives // Chemistry Select. 2021. V. 6. № 45. P. 12623–12627. <https://doi.org/10.1002/slct.202103243>
8. Belozeroва D.N., Sukhanova P.V., Dmitriev M.V. et al. Switchable Synthesis of Benzothiazoles, Benzothiazines and Benzothiazepines through the Reaction of Hetareno[e]pyrrole-2,3-diones with o-Aminothiophenol // Chemistry Select. 2024. V. 9, № 11. P. e202304753. <https://doi.org/10.1002/slct.202304753>
9. Кобелев А.И., Степанова Е.Е., Дмитриев М.В. и др. Спирогетероциклизация пирролобензоксазинтрионов под действием тиобензамида. Синтез спи-ро[тиазоло-5,2'-пирролов] // Журнал органической химии. 2018. Т. 54, № 5. С. 766–770. <https://doi.org/10.1134/S1070428018050159>
10. Машковский М.Д. Лекарственные препараты. М.: Новая волна, 2012. 764 с.
11. Hulin B., McCarthy P.A., Gibbs E.M. The glitazone family of antidiabetic agents // Current Pharmaceutical Design. 1996. V. 2, № 1. P. 85–102. <https://doi.org/10.2174/1381612802666220920215821>

12. Breslow R. On the mechanism of thiamine action. IV. 1 Evidence from studies on model systems // Journal of the American Chemical Society. 1958. V. 80, № 14. P. 3719–3726. <https://doi.org/10.1021/ja01547a064>

13. Масливец А.Н., Машевская И.В., Смирнова Л.И. и др. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. Синтез 3-ароил-1,2-дигидро-4Н-пирроло[5,1-с][1,4]бензоксазин-1,2,4-трионов и их взаимодействие с водой и спиртами // Журнал органической химии. 1992. Т. 28, № 12. С. 2545–2553.

Информация об авторах

Фёдорова Яна Денисовна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), yanatckach@gmail.com.

Кобелев Александр Иванович, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), Kai1993@psu.ru.

Масливец Андрей Николаевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), koh2@psu.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 12 мая 2025 г.; принята к публикации 21 июня 2025 г.

References

1. Mashevskaya, I.V., Makhmudov, R.R., Aleksandrova, G.A., Duvalov, A.V. and Maslivets, A.N. (2001) Synthesis, analgesic, and antibacterial activity of the products of interaction of hetereno[a]-dihydro-2,3-pyrrolediones with phenylhydrazines, *Pharmaceutical Chemistry Journal* vol. 35, no. 2, pp. 69–71.
2. Kuslina, L.V., Mashevskaya, I.V., Slepukhin, P.A. and Maslivets, A.N. (2012) New pathway of the reaction of hetareno[a]pyrrole-2,3-diones with NH-nucleophiles, *Russian Journal of Organic Chemistry* vol. 48, no. 1, pp. 145–146.
3. Stepanova, E.E. and Maslivets, A.N. (2014) Regioselective aldol condensation of pyrrolobenzoxazinetriones with cycloalkanones, *Russian Journal of Organic Chemistry* vol. 50, no. 9, pp. 1394–1395.
4. Racheva, N.L. and Maslivets, A.N. (2007) Spiro heterocyclization of pyrrolo[2,1-с][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones with dimedone, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 1, pp. 158–159.
5. Babenysheva, A.V., Maslivets, V.A. and Maslivets, A.N. (2007) Spiro-heterocyclization of pyrrolobenzoxazinetriones effected by thiourea, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 10, pp. 1577–1578.
6. Tutynina, N.M., Tairova, L.F. and Maslivets, A.N. (2014) Direct spiro-heterocyclization of pyrrolobenzoxazinetriones under the action of diphenylguanidine, *Russian Journal of Organic Chemistry* vol. 50, no. 8, pp. 1218–1219.
7. Lukmanova, D.N., Pchelintseva, D.I., Dmitriev, M.V., Balandina, S.Y., Mashevskaya, I.V. and Chaudhary, S. (2021) Reaction of Hetareno[e]pyrrole-2,3-diones with Thiols: An Approach to Two Distinct 5-Thio-Substituted Pyrrole-2-one Derivatives, *Chemistry Select*, vol. 6, no. 45, pp. 12623–12627.

8. Belozerova, D.N., Sukhanova, P.V., Dmitriev, M.V. and Mashevskaya, I.V. (2024) Switchable Synthesis of Benzothiazoles, Benzothiazines and Benzothiazepines through the Reaction of Hetareno[*e*]pyrrole-2,3-Diones with *o*-Aminothiophenol, *Chemistry Select* vol. 9, no. 11, pp. e202304753.
9. Kobelev, A.I., Stepanova, E.E., Dmitriev, M.V., Denislamova, E.S. and Maslivets, A.N. (2018) Spiro-heterocyclization of Pyrrolobenzoxazinetriones under the Action of Thiobenzamide. Synthesis of Spiro[thiazolo-5,2'-pyrroles], *Russian Journal of Organic Chemistry* vol. 54, no. 5, pp. 766–770.
10. Mashkovsky, M.D. (2012) Medicines, Moscow, New Wave (in Russian).
11. Hulin, B., McCarthy, P.A. and Gibbs, E.M. (1996) The glitazone family of antidiabetic agents, *Current Pharmaceutical Design*, vol. 2, no. 1, pp. 85–102.
12. Breslow, R. (1958) On the mechanism of thiamine action. IV. 1 Evidence from studies on model systems, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 80, no. 14, pp. 3719–3726.
13. Maslivets, A.N., Mashevskaya, I.V., Smirnov, a L.I., Krasnykh, O.P., Shurov, S.N. and Andreychikov, Y.S. (1992) Five-membered 2,3-dioxoheterocycles. Synthesis of 3-aryl-1,2-dihydro-4*H*-pyrrolo[5,1-*c*][1,4]benzoxazine-1,2,4-triones and their interaction with water and alcohols, *Russian Journal of Organic Chemistry* vol. 28, no. 12, pp. 2545–2553.

Information about the authors

Yana D. Fedorova, student, Perm State University (15, Bukireva St., Perm, Russia, 614068), yanatchach@gmail.com.

Alexandr I. Kobelev, Candidate of Chemical Sciences, Associate professor, Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukireva St., Perm, Russia, 614068), Kai1993@psu.ru.

Andrey N. Maslivets, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, Perm State University (15, Bukireva St., Perm, Russia, 614068), koh2@psu.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 12 May 2025; accepted 21 June 2025

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ —

Научная статья

УДК 554.015.4 + 661.681 + 546.05

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-83-99>

Механизмы образования кристобалита при температурной обработке диоксида кремния и факторы, влияющие на кристобалитизацию

Анна Руслановна Коровина¹, Наталья Александровна Медведева¹, Ксения Николаевна Генералова²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия

Аннотация. В статье проведен литературный обзор, посвященный особенностям фазового перехода в кремнеземе. На основании найденных источников, приведены кристаллические строения некоторых фазовых модификаций диоксида кремния, их условия образования и переходы в другие состояния. Большое внимание отведено образованию кристобалитной фазы, которая оказывает наибольшее влияние на конечные свойства кварцевой заготовки. Рассмотрено несколько факторов, способных повлиять на фазовые превращения в природном диоксиде кремния: химический состав, гранулометрический состав и режим обжига. Также проведено небольшое сравнение кремнезема с синтетическим диоксидом кремния. Свойства последнего существенным образом связаны с природой и особенностями образования, что приводит к различным механизмам плавления при термической обработке.

Ключевые слова: кремнезем, кварцевое стекло, энергия активации, тридимит, микроскопия, плавление

Для цитирования: Коровина А.Р., Медведева Н.А., Генералова К.Н. Механизмы образования кристобалита при температурной обработке диоксида кремния и факторы, влияющие на кристобалитизацию // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т.15, № 2. С. 83–99. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-83-99>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-83-99>

Mechanisms of formation of cristobalite during temperature treatment of silicon dioxide and factors influencing cristobalitization

Anna R. Korovina¹, Natalya A. Medvedeva¹, Kseniya N. Generalova²

¹ Perm State National Research University, Perm, Russia

² Perm scientific-industrial instrument making company (PNPPK), Perm, Russia

Abstract. The article provides a literature review on the features of the phase transition in silica. Based on the sources found, the crystal structures of some phase modifications of silicon dioxide, their formation conditions and transitions to other states are given. Much attention is paid to the formation of the cristobalite phase, which has the greatest impact on the final properties of the quartz billet. Several factors that can affect the phase transformations in natural silicon dioxide are considered: chemical composition, granulometric composition, and firing mode. A small comparison of silica with synthetic silicon dioxide has also been carried out. The properties of the latter are significantly related to the nature and characteristics of the formation, which leads to various melting mechanisms during heat treatment.

Keywords: silica, quartz glass, activation energy, tridymite, microscopy, melting

For citation: Korovina, A.R., Medvedeva, N.A. and Generalova, K.N. (2025) Mechanisms of formation of cristobalite during temperature treatment of silicon dioxide and factors influencing cristobalitization, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 83–99. (in Russ.) <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-83-99>

Одним из материалов, используемых для производства оптического стекла, является кварцевое стекло. Востребованность этого материала связана с его высокой механической прочностью, широким диапазоном пропускания в УФ, видимой и ближней ИК областях и высокой термостойкостью. Также кварцевое стекло устойчиво к действию кислот (кроме плавиковой) и воды, что позволяет использовать оптическое стекло из диоксида кремния в агрессивных средах: например, для изготовления окон фотоприемников и колб газоразрядных ламп [1]. Помимо этого, оптические стекла используют для производства оптических деталей, оптических приборов, оптико-технических устройств и астрономических приборов [2].

В качестве сырья для получения кварцевого стекла используют природные материалы из диоксида кремния (например, из горного хрусталя, жильного кварца или кварцевых песков), а также синтетический диоксид кремния СДК [3]. Способы синтеза диоксида кремния, по данным статьи [4], начались в 1870-х годах. В конце двадцатого века начали развиваться способы синтеза формованного материала, которые в последствии получили название прямого алкоксидного золь-гель процесса. Вскоре появились и другие методы получения стеклообразных материалов: коллоидные и модифицированные золь-гель процессы.

В зависимости от области применения различают инфракрасный (КИ) и ультрафиолетовый кварц (КУ). Технологии их получения также различаются: кварцевые стекла марки КИ получают электротермическим и газопламенным способом, а кварцевые стекла марки КУ – синтезом из газовой фазы (паросинтетический способ) [5].

Технологии получения марок кварцевых стекол связаны с разными требованиями к оптическому стеклу. В основном, марки отличаются между собой областью показателя преломления. Однако существуют и общие свойства, отличающие оптические стекла от промышленных. К таким свойствам относится высокая однородность и прозрачность. В большей степени на физические, физико-химические и технологические свойства оптического стекла оказывает влияние химический состав. Не менее важную роль в формировании свойств оптического стекла занимает его термообработка. Одними из немногих, но не менее важных свойств, на которые влияет термический режим являются показатель преломления, плотность и прочность [6]. Перечисленные свойства обуславливаются особенностями технологического процесса, одной из составляющей которого является термическая обработка. Высокотемпературная обработка диоксида кремния была хорошо изучена на примере природного кварца [7–9]. Значительная роль отведена фазовым изменениям диоксида кремния в процессе его термической обработки и плавления, что и будет подробно рассматриваться в этом литературном обзоре.

Фазовые переходы диоксида кремния

Молекула диоксида кремния представляет тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с атомом кремния в центре и четырьмя атомами кислорода в вершинах [10], средний угол Si-O-Si примерно составляет 109° , а связи Si-O преимущественно носят ковалентный характер [9]. Атомы кислорода в тетраэдрах называются мостиковыми и, благодаря взаимодействию друг с другом под определенными углами (в зависимости от модификации кремнезема), образуют трехмерную ре-

шетку. Величина углов Si-O-Si и расстояния между Si-O определяют прочность связей и в зависимости от структурной формы диоксида кремния у разных модификаций существуют свои условия существования [11]. Такие свойства можно отследить по однокомпонентной диаграмме К. Феннера, в которой автор собрал основные модификации кремнезема, часто встречающиеся в природе и технических продуктах [12]. Кроме диаграммы Феннера существуют и другие аналоги диаграмм фазового

состояния кремнезема (рис. 1). Кроме представленных на диаграмме модификаций кремнезема существуют и другие, описание которых можно найти в работах [13–15]. Кроме различных фазовых состояний, модификации диоксида кремния разделяют на низкотемпературные (α -) и высокотемпературные (β -) полиморфные структуры. Высокотемпературные модификации существуют лишь в ограниченном диапазоне температур и являются метастабильными за их пределами [10].

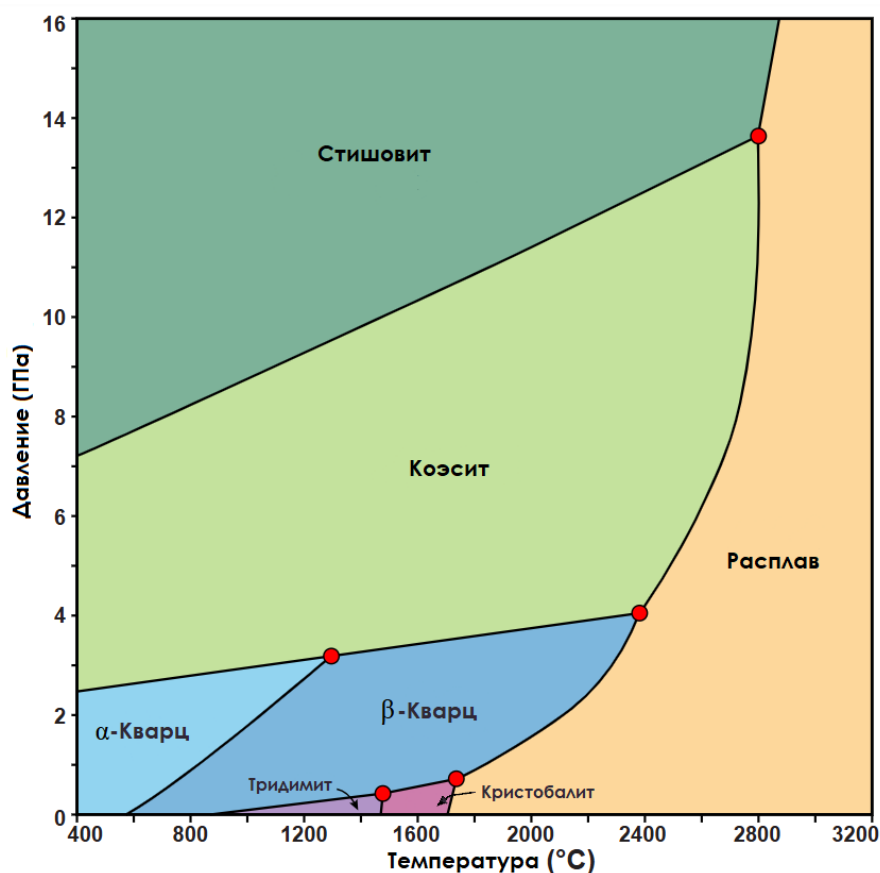


Рис. 1. Диаграмма фазовых состояний кремнезема

По структурному состоянию диоксид кремния разделяют на три типа [11]: кристаллическое (структурно совершенное), квазикристаллическое (разная степень структурного разупорядочения) и наноразмерное (тонкодисперсное, скрытокристаллическое). Приведенные структурные формы различаются друг от друга в за-

висимости от кристаллохимии и условий синтеза.

Самой распространенной структурой диоксида кремния является кварц [16]. До 573°C диоксид кремния существует в виде α -кварца (рис. 2) и является стабильной фазой, прежде чем перейдет в β -кварц [17]. Этот переход протекает

быстро и сопровождается небольшим смещением молекул диоксида кремния относительно друг друга. Такой механизм фазового превра-

щения называется сдвигающей трансформацией [18].

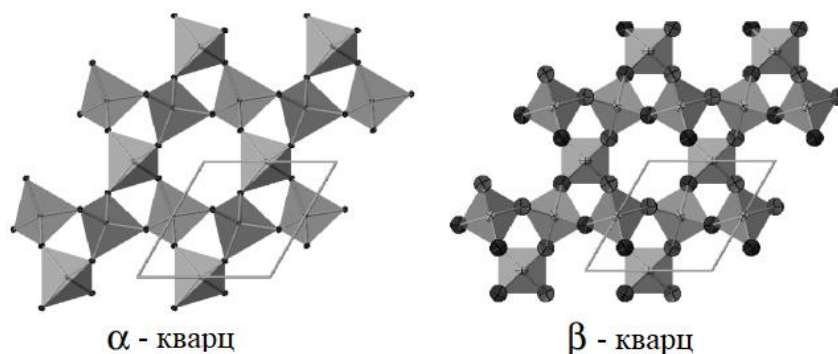
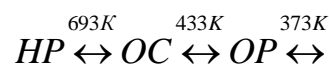


Рис. 2. Структурная перестройка α -кварца в β -кварц.

Модели построены при температурах 20 К и 1073 К соответственно [19]

При температуре 870°C β -кварц может переходить в тридимит, однако этот переход возможен при наличии определенных примесей – щелочных или щелочноземельных металлов [7]. Следовательно, тридимит может образоваться только из природного диоксида кремния или при специальном добавлении примесей к синтетическому диоксиду кремния, а в чистом диоксиде кремния тридимит не образуется [20]. Структура тридимита, как и других модификаций диоксида кремния, представляет собой последовательно расположенные слои из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^-$. Авторы [9] отмечают, что все модификации тридимита состоят в основном из

двухслойных участков, в то время как кристобалитные модификации преимущественно состоят из трехслойных участков. Кроме этого, различают высокотемпературный тридимит и низкотемпературный тридимит, которые имеют сингонию элементарной ячейки: в первом случае – ромбическую, а во втором – гексагональную [11]. Так, в одной из работ [21], в которой изучался высокотемпературный тридимит, было предложено уравнение (1) превращений четырех фаз тридимита



и приведены их кристаллические структуры (табл. 1, рис. 3).

Таблица 1.

Кристаллические фазы тридимита

Кристаллическая форма тридимита	Симметрия	Пространственная группа	Температура образования, °C
HP (β)	Гексагональная	$P6_3/mmc$	460
LHP (β)	Гексагональная	$P6_322$	400
OC (α)	Орторомбическая	$C222_1$	220
OS	Орторомбическая	—	100–200
OP	Орторомбическая	$P2_12_12_1$	155
MC	Моноклинная	Cc	22
MX	Моноклинная	C1	22

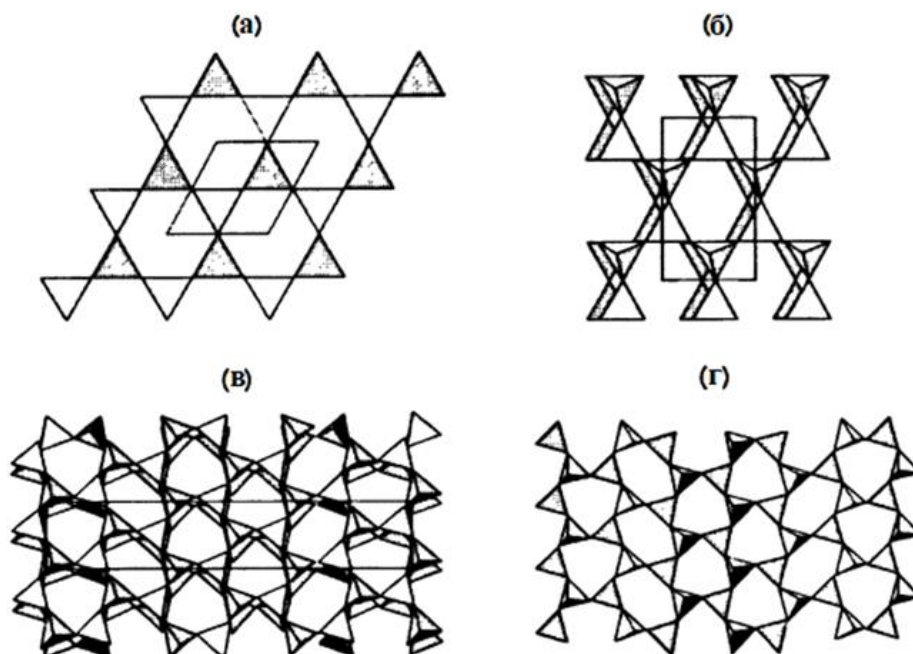


Рис. 3. Кристаллические структуры тридимита SiO_4 :

а) шестигранный НР; б) орторомбический ОС; в) орторомбический ОР; г) моноклинный МС [21]

Большой интерес представляет переход β -кварца в β -кристобалит, т.к. именно кристобалитная фаза оказывает влияние на конечные свойства кварцевого стекла [22]. Это преобразование происходит около 1470°C и носит реконструктивный характер [17], также его называют восстановительной трансформацией [23].

Для образования β -кристобалита треть связей в β -кварце разрушается [17] и под действием диффузионных процессов [18] перестраивается в кубическую решетку [11]. В работе [24] рассматривают превращение в β -кристобалит через два возможных энантиоморфных состояния (рис. 4).

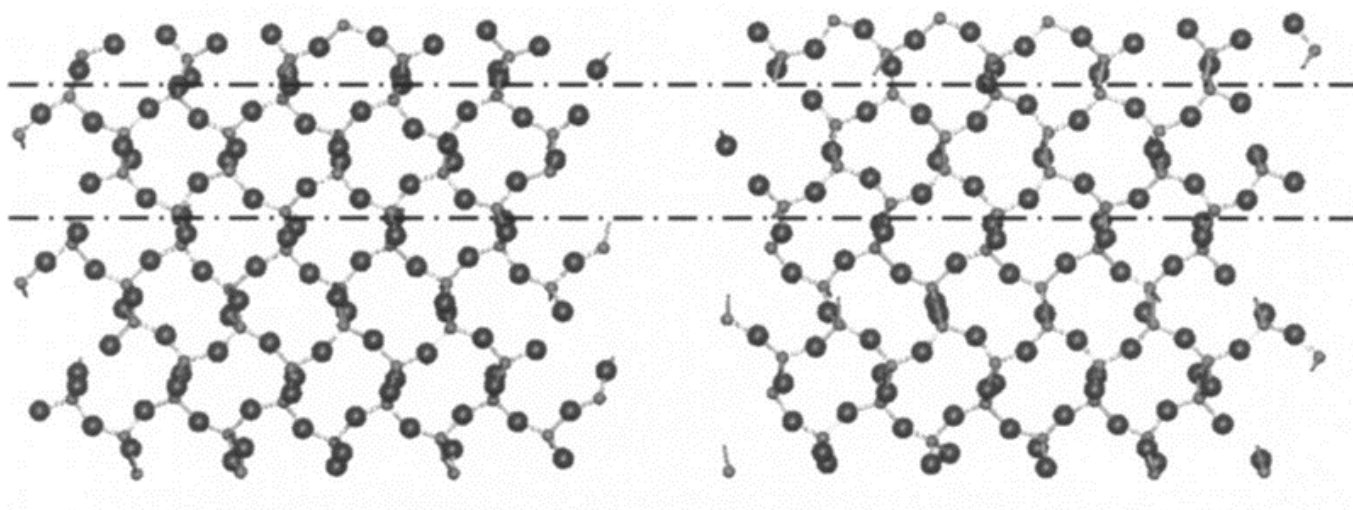


Рис. 4. Два способа превращения в β -кристобалит [24]

Авторы показывают, что кольца в α -кристобалите, перестраиваются из прямоугольных форм в шестиугольные при превращении в β -кристобалит. Так, при низкотемпературных обработках структура перестраивается только в одно энантиоморфное состояние, а при высокотемпературных обработках – могут присутствовать оба варианта симметричных структур. Однако, в результате многих исследований, было выявлено, что переход β -кварца в β -кристобалит осуществляется через промежуточную аморфную фазу [7, 9, 16–18].

Появление переходного состояния между β -кварцем и β -кристобалитом объясняют тем, что при перекристаллизации диоксида кремния устойчива только одна кристаллическая структура, а значит при дальнейшем разрушении кварца будет появляться еще более неупорядоченная структура, прежде чем перейти в β -кристобалит. Такая структура не является кристаллической, а процесс ее образования будет протекать медленно [18]. В источнике [11] структуру аморфной промежуточной фазы

определяют, как открытый трехмерный каркас из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с разупорядоченной структурой.

Также есть исследования о кинетике превращения β -кварца в β -кристобалит, через промежуточное состояние [7, 23, 25]. Авторы пришли к выводу, что механизмы превращения β -кварца в аморфное состояние и аморфного состояния в β -кристобалит различаются. В итоге переход β -кварца в аморфную фазу отнесли к реакции первого порядка, а переход аморфной фазы в β -кристобалит к реакции второго порядка.

Также авторами [26] изучались энергии активации переходов β -кварца в аморфное состояние и перехода аморфного состояния в β -кристобалит у разных типов кварцев А, D, G и F. Образцы имеют разное геологическое происхождение, внешний вид и содержание примесей, как следствие энергии активации при фазовых переходах четырех типов кварцев также различаются между собой (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав микроэлементов в различных типах кварца

Тип кварца	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	ЩМ + ЩЗМ*	Ti	Mn	P
	мас. %							млн ⁻¹		
A	0,0106	0,002	0,0003	0,0009	0,001	0,0023	0,0045	4,2	0,3	<1,1
D	0,2603	0,2443	0,0033	0,0042	0,0028	0,0626	0,0729	145,8	<0,1	25,6
F	0,009	0,002	0,001	0,001	0,005	0,004	0,011	4,103	1,184	<1,1
E	0,0078	0,0024	0,0031	0,0007	0,002	0,0013	0,0071	3,8	0,3	<1,1

* ЩМ – щелочные металлы, ЩЗМ – щелочноземельные металлы

При переходе β -кварца в аморфное состояние для четырех типов кварца получили энергии активации в диапазоне от 23,8 кДж/моль до 64,2 кДж/моль. Тип F показывал отрицательное значение энергии активации при переходе в аморфное состояние, однако такой результат объясняют небольшим количеством образца

при проведении эксперимента. С увеличением количества порошка в эксперименте тип F показал положительное значение энергии активации перехода β -кварца в аморфное состояние, которое составило 5,10 кДж/моль. Энергия активации при переходе аморфной фазы в β -кристобалит наоборот, является для половины

типов кварца отрицательной от $-198,3$ кДж/моль до $99,0$ кДж/моль. Это означает, что повышение температуры при плавлении ускоряет превращение β -кварца в аморфный диоксид кремния и само переходное неупорядоченное состояние будет более стабильным при высоких температурах, чем β -кварц и β -кристобалит.

Энергии активации упоминаются и в других источниках, однако во всех имеют разные значения, обусловлено природой исследуемого диоксида кремния [7, 22]. Общее уравнение реакции перехода β -кварц в β -кристобалит, через переходную аморфную фазу можно представить в следующем виде:

β -кварц \rightarrow

\rightarrow промежуточное аморфное состояние \rightarrow

$\rightarrow \beta$ -кристобалит.

Температуры перехода от одной фазы к другой варьируются в зависимости от природы диоксида кремния и типа кварца [7, 17, 18, 20].

В одном из источников [20] была предложена теория о том, что переходная аморфная фаза может образовываться не только из β -кварца, но и из размягченного/расплавленного β -кристобалита. Такой переход возможен при термической обработке 1700°C , 1800°C и 1900°C , которая включает в себя температуры размягчения и плавления диоксида кремния, отмечено увеличение процентного содержания аморфной фазы и уменьшение кристобалитой фазы.

Механизм образования кристобалита в диоксиде кремния и факторы, влияющие на кристобалитизацию

Существует несколько мнений, как именно протекает механизм образования кристобалита. В более ранних исследованиях образование

кристобалита связывали с упорядочением структуры и предполагали, что упорядочение кристалла идет от его центра к периферии [9]. В более поздних работах, появляются другие теории. Вийк К. [27] предположил, что фазовый переход кварца в кристобалит однороден и протекает из центров зарождения. В процессе плавления образующаяся переходная фаза будет иметь более низкую плотность чем кварц, следовательно, занимать больший объем. В итоге это приведет к появлению трещин в частях порошка, которые все еще являются кварцевыми. В результате после разрушения связей Si-O произойдет обширная фрагментация переходной фазы.

Иное мнение принадлежит авторам статьи [8]. Ученые утверждают, что кристобалитная фаза образуется на внешней поверхности кристалла и носит гетерогенный характер. Такого же мнения придерживаются авторы работы [17], в исследовании которых были представлены снимки пропитанного в эпоксидной смоле порошка диоксида кремния и отполированные до толщины $0,005$ мкм (рис. 5), на которых отчетливо видно, что кристобалит образуется на поверхности частиц, а ядро остается аморфным. На данный момент можно утверждать, что кристобалитизация у кремнезема начинается на поверхности зерен и проникает вглубь при повышении температуры.

Для определения начала образования кристобалита у синтетического диоксида кремния нами были использованы результаты оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Анализируемый порошок СДК получали с помощью золь-гель метода [4] с последующим удалением силанольных групп согласно методике [28]. Порошок СДК обрабаты-

вался до 1500°C, т.к. при этой температуре начинают происходить видимые изменения на зернах синтетического диоксида кремния, связанные с фазовыми переходами.

На поверхности каждого зерна (рис. 6 а) образуется кристобалитная сетка, состоящая из отдельных сегментов, схожих по размеру и форме. Прозрачность зерен синтетического диоксида кремния (СДК) после термообработки говорит о том, что кристобалитизация начиналась на поверхности и не прошла до конца. Этот вывод сходится с исследованиями о при-

родном диоксиде кремния, в котором кристобалитная фаза также образовывалась на поверхности [8, 17].

На рис. 6 б хорошо различимы ячейки кристобалитной сетки на поверхности зерна и видна переходная аморфная фаза, появившаяся после термообработки. Похожие исследования проводились также в работе [29], в результате которого с помощью СЭМ получили микрофотографии зерен, на поверхности которых наблюдали кристобалит, а внутри – аморфную фазу.

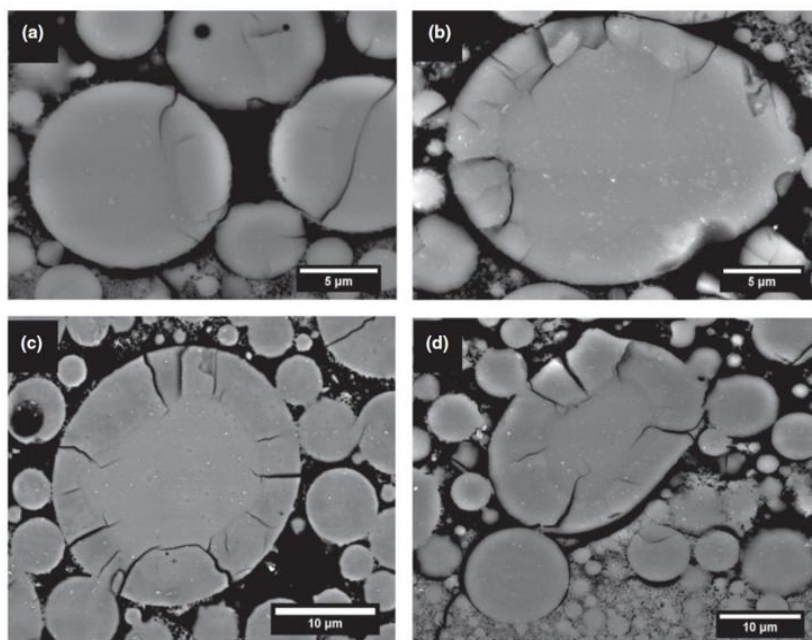


Рис. 5. Микрофотографии поперечного разрез порошка диоксида кремния из исследования Бренемана Р.К. [17]

К настоящему времени переход диоксида кремния в кристобалит исследовался разными авторами, и в каждой работе рассматриваются свои факторы, влияющие на кристобалитизацию.

В ранних исследованиях [9] было предложено три температуры, при которой кварц переходит в кристобалит: 1050°C, 1093°C и 1100°C. Однако, сопоставляя эти данные с другими работами, авторы статьи пришли к выводу, что найденные температуры указывают на три ста-

дии кристобалитизации: образование зародышей кристаллов, быструю кристаллизацию и постепенную (медленную) кристаллизацию, соответственно. В работе рассматривали кристаллизацию аморфного SiO₂, которая начиналась при 945°C, а при температуре 1425°C – структура кристобалита, становилась совершенной и указывала на завершение кристобалитизации.

В работе [30] получали синтетический диоксид кремния из диатомита, с помощью химической очистки и последующим осаждением из

промежуточного раствора. Полученный аморфный диоксид кремния показал переход из кварца в кристобалит, отличный от основной диаграммы К. Феннера. Кристобалитизация в исследуемом образце началась при 1100°C. Ав-

торы связывают более низкую температуру кристаллизации с примесями Na, оставшимися после синтеза. В этой работе за точку, характерную для образования 100% кристобалита, приняли температуру 1350°C.

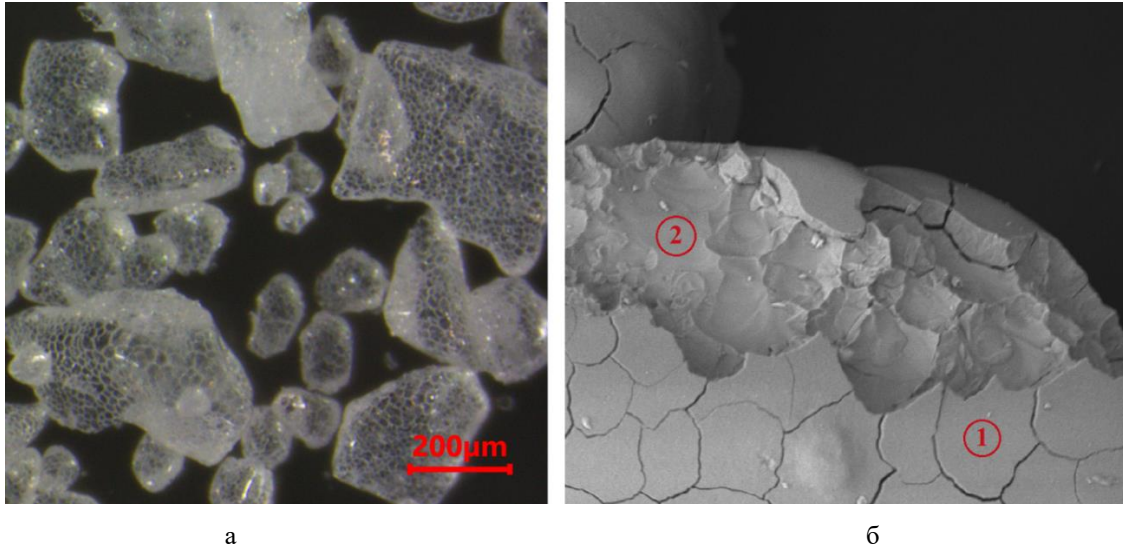


Рис. 6. Зерна синтетического диоксида кремния с фазой кристобалита:

а) СДК после термической обработки при 1500°C, x20; б) Снимок СЭМ после термической обработки при 1500°C, x500, 1 – кристобалитная сетка, 2 – аморфная фаза

В более поздней статье [22] при изучении фазового перехода кварц-кристобалит, исследовалось влияние размера зерен на образование новой фазы. Авторы рассматривали три образца порошкового кварца, полученного компанией Sibelco, с самым крупным размером зерен – 28,38 мкм и наименьшим диаметром – 4,135 мкм. Образцы нагревали до 1300°C и измеряли процентное содержание кристобалита. По результатам эксперимента порошок с наименьшим диаметром частиц начал переходить в кристобалитную фазу при 1190°C и к концу термической обработки новая фаза составила 40,6%. Порошок с крупными зернами показал другой результат. Кристобалит начал образовываться только при 1250°C и после достижения температуры в 1300°C кристобалитизация составила всего 2,7%.

Также рассматривалось влияние времени термообработки на образование кристобалита. Для этого авторы рассматривали три порошка диоксида кремния той же компании с разным диаметром частиц (4,135 мкм, 15,78 мкм, 28,38 мкм) (рис. 7). В результате нагрева всех образцов до 1200°C появление кристобалитной фазы является незначительным, для всех образцов, кроме порошка с наименьшим размером зерен (4,135 мкм). Для него содержание образующегося кристобалита увеличивалось в течении 6 часов. При термической обработке до 1300°C в течении первого часа у разных образцов кристобалит образовывался с разной скоростью и в разном процентном содержании. Больше всего кристобалита наблюдалось у образца с зернами 4,135 мкм, меньше всего кристобалита наблюдалось у порошка с диаметром частиц 28,38

мкм. После часа обжига, образование кристобалита отличалось у образцов не существенно – процентный состав кристобалита за последние 5 часов обжига увеличился у всех образцов на 5%.

Исходя из представленных выше исследований, на образование кристобалита могут оказывать влияние следующие факторы: химический состав, гранулометрический состав порошка и время обжига.

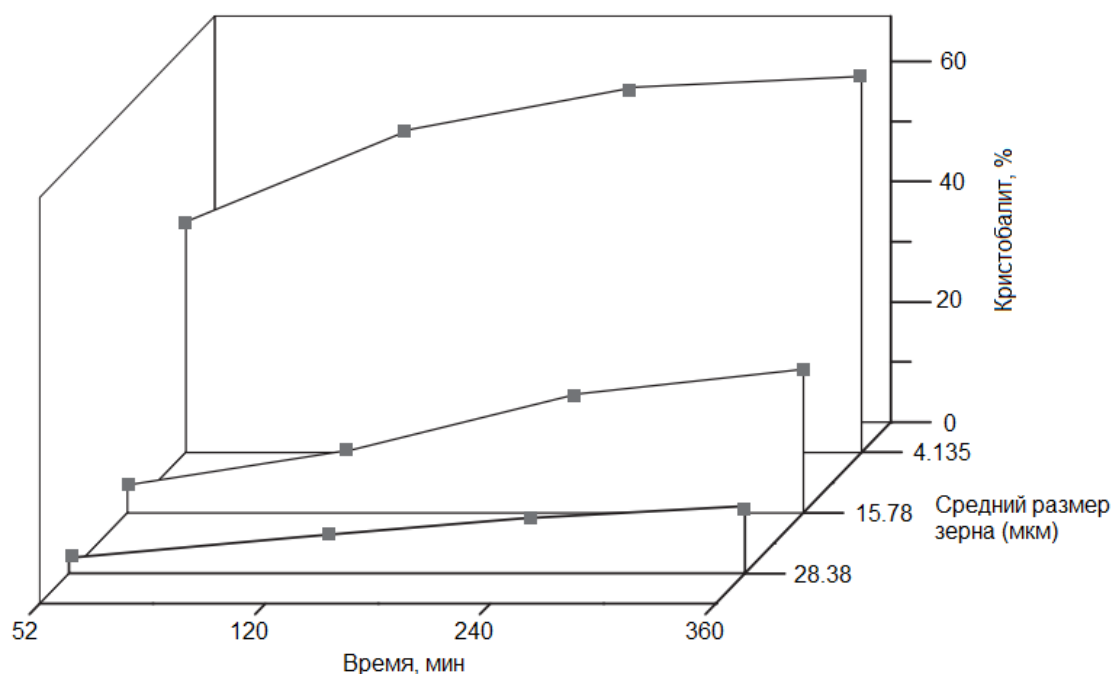


Рис. 7. Количество кристобалита, образующегося при 1300 °С при максимальной температуре в разное время [22]

Химический состав за счет большого количества примесей щелочных и щелочноземельных металлов может ускорять и упрощать образование кристобалита [9], понижая при этом температуру кристобалитизации [31]. Так, примеси оксида алюминия ускоряют превращение кварца в кристобалит в больших количествах до определенного предела [7], также есть сведения, описывающие получение кварцевого стекла с примесями фтора [31], при этом используется температура плавления 1200–1470°С, что значительно ниже, чем температура плавления диоксида кремния, предложенная в диаграмме фазового состояния Феннера.

Авторы работы [3] рассматривали влияние примесей на кварцевую пенокерамику, т.к. этот

материал из диоксида кремния обладает большей кристаллизационной способностью. Так особое внимание уделено влиянию оксидов на время полной кристаллизации кварцевого пеностекла при 1500°С. В результате исследований определили, что все трехвалентные катионы замедляют образование кристобалита, четырехвалентные катионы тоже тормозят кристобалитизацию, но не существенно. Одновалентные и двухвалентные катионы значительно ускоряют процесс кристаллизации, а пятивалентные не оказывают достаточного влияния на кристаллизацию.

Поскольку примеси различных соединений способны повлиять на процесс кристаллизации, а в последствии и на свойства конечного про-

дукта, синтезируют специальные легированные кварцевые стекла. Одними из методов введения легирующего соединения является предварительное легирование (pre-doping method) и последующее легирование (post-doping method). В первом случае легирующие добавки вводятся в золи или в растворы перед смешиванием, а во втором – пропитывают добавками готовое прокаленное изделие. Такими легирующими добавками часто выступают: Cr, Co, Fe, Ce, Nd, Pr, Er, Sm, Eu и др. Введение добавок прежде всего влияет на оптические свойства: пропускание, флуоресценцию, люминесценцию и др. (рис. 8) [28].

Значительное влияние на образование кристобалита оказывает гранулометрический состав порошка диоксида кремния. Как упоминалось выше, авторы статьи [22] описывали в своем исследовании влияние размера частиц диоксида кремния на образование кристобалита. По результатам работы было доказано, что меньший диаметр частиц порошка диоксида кремния благополучно сказывается на образовании кристобалита. При гранулометрическом составе, в котором преобладают зерна меньшего размера кристобалитизация протекает при меньших температурах и с большим процентом кристобалита. Об этом упоминается и в других источниках [7, 17, 18, 27].

Еще один фактор, влияющий на образование кристобалита – это режим плавления. Существенную роль в этом процессе отводят конечной температуре, температурной выдержке и скорости подъема температуры [3]. Высокая температура плавления способствует образованию кристобалита [22]. В работе, исследовавшей промышленный кремнезем чистотой 99,7% с содержанием остаточного кварца 5%, были

проведены эксперименты по плавлению образцов при разных температурах с разным временем выдержки. В результате выявили закономерность: чем выше конечная температура плавления, тем меньше времени требуется для образования кристобалита [25]. Например, в исследовании [18] пришли к выводам, что повышение конечной температуры плавления на 100°C приводит к увеличению образующегося кристобалита в 6 раз для частиц наименьшего размера и в 2–3 раза для частиц крупного размера.

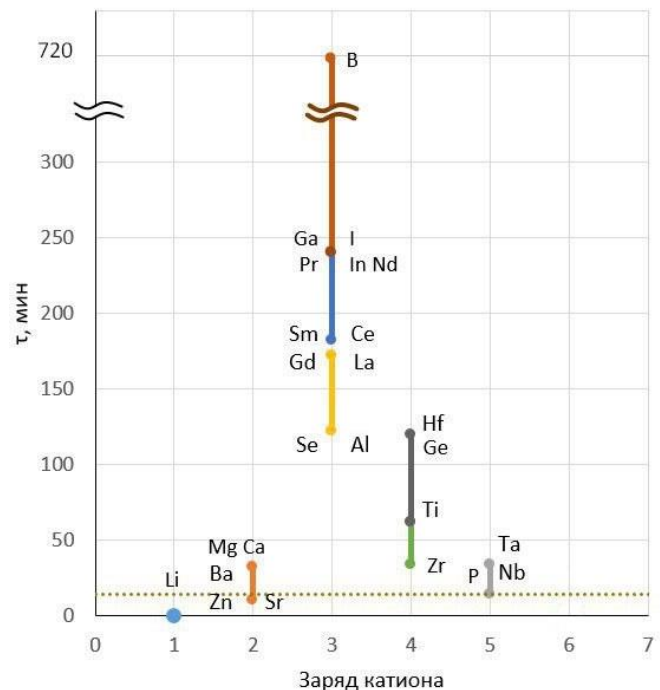


Рис. 8. Влияние добавок оксидов различной валентности на время полной кристаллизации образцов кварцевого пеностекла при температуре 1500°C

Рассмотренные выше факторы влияют на фазовые переходы не только природного, но и синтетического диоксида кремния. Однако, в связи с тем, что информации о СДК немного, влияние химического и гранулометрического составов, а также режима обжига можно установить после проведения специальных исследова-

дований. Этот вопрос требует детального изучения.

Однако стоит упомянуть и о превращениях диоксида кремния при плавлении. Авторами статьи [7] отмечается, что диоксид кремния проходит в промышленной печи четыре состояния: твердое (solid), размягчающееся

(softening), плавящееся (melting) и расплавленное состояние (moltenstate). При этом выделяют несколько фазовых превращений кварца до плавления: объемное расширение (volume expansion), образование трещин (cracks), разрушение (disintegration), размягчение (softening).

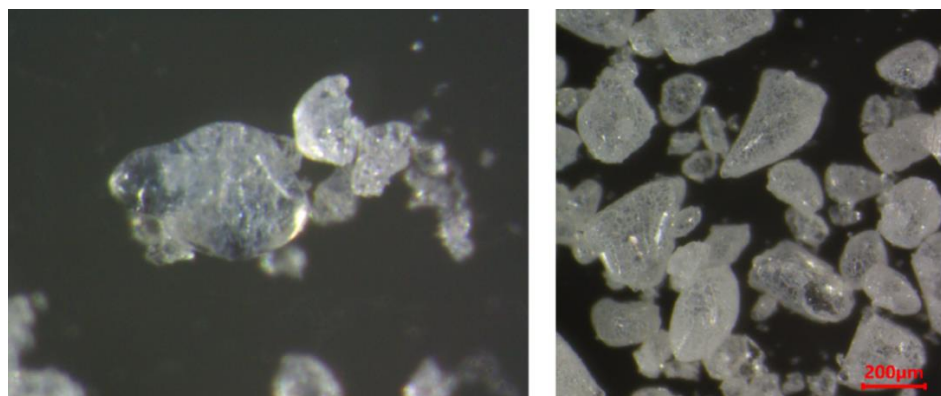


Рис. 9. Зерна синтетического диоксида кремния после термической обработки:
а) при 1650°C, x13,5; б) при 1700°C, x20

Перечисленные изменения в структуре кварца влияют на площадь контакта химических реакций, газопроницаемость печи и конечный выход продукта. Все эти изменения во многих статьях рассматриваются на примере природного диоксида кремния, но, к настоящему времени, мало изучены у синтетического диоксида кремния. В тоже время, как показывает оптическая микроскопия (рис. 5), у СДК наблюдаются похожие этапы при термической обработке в печи.

При 1650°C порошок синтетического диоксида кремния начал размягчаться (рис.9 а), то есть терять свои «острые» края, кроме этого, часть зерна прозрачная, а другая покрыта кристобалитной сеткой, что указывает на фазовый переход. Необходимо отметить и отличия от природного диоксида кремния. Авторы работы [23] определили расплавленные частицы, как

частицы, имеющие более округлую форму, чем размягченные, и теряющие четкие границы между зернами. Такое расплавленное состояние хорошо прослеживается у природного диоксида кремния [20], но трудно различимо у синтетического диоксида кремния. На рис. 9 б приведен порошок СДК при 1700°C – выбранная температура соответствует точке плавления природного диоксида кремния [23]. Несмотря на то, что плавящиеся частицы обычно наблюдаются при температуре близкой к температуре плавления, СДК не отвечает приведенному выше определению расплавленных частиц.

Данное наблюдение подтверждает тот факт, что СДК переходит в расплавленное состояние при более высоких температурах, при этом переход из размягченного состояния в плавленное происходит быстро.

Заключение

Важным фазовым переходом, влияющим на конечные свойства, в природном и синтетическом диоксиде кремния, является образование кристобалитной фазы. Как в случае с природным диоксидом кремния, так и для синтетического диоксида кремния на образование этой фазы оказывают влияние ряд факторов.

В обзоре рассмотрены некоторые из них: химический состав, гранулометрический состав и режим обжига. Однако в природном и синтетическом диоксиде кремния фазовые превращения протекают с определенными различиями, учитывая данное обстоятельство рассматривать факторы, влияющие на плавление, в каждом из видов диоксида кремния следует индивидуально.

Список источников

1. Арбузов В.И. Основы радиационного оптического материаловедения. СПб: СПбГУИТМО, 2008. С. 75–84.
2. Вильчинская С.С., Лисицын В.М. Оптические материалы и технологии. Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2011. С. 7–23.
3. Пивинский Ю.Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. Москва: Металлургия, 1974. 264 с.
4. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель: ГГТУ им. П.О. Сухого, 2002. 210 с. EDN: XPINML
5. Немилов С.В. Оптическое материаловедение: Оптические стекла. СПб.: изд-во СПб ГУ ИТМО, 2011. 175 с. EDN: ZUZEXH
6. Никоноров Н.В., Евстропьев С.К. Оптическое материаловедение: основы прочности оптического стекла. СПб.: ИТМО, 2009. 102 с.
7. Jiali H., Jusnes K.F., Tangstad M. Phase Transformation in Quartz at Elevated Temperatures // Aspects in Mining & Mineral Science. 2021. V. 6. № 1. P. 691–699. <https://doi.org/10.31031/AMMS.2021.06.000629>
8. Ainslie N.G., Mackenzie J.D., Turnbull D. Melting kinetics of quartz and cristobalite // The Journal of Physical Chemistry/ 1961. V. 65, № 10. P. 1718–1724. <https://doi.org/10.1021/j100827a012>.
9. Будников П.П., Пивийский Ю.Е. Кварцевая керамика // Успехи химии. 1967. Т. 36, № 3. С. 511–542.
10. Buscarino G. Experimental investigation on the microscopic structure of intrinsic paramagnetic point defects in amorphous silicon dioxide. PhD Thesis, 2007. <https://doi.org/10.48550/arXiv.0711.4029>.
11. Ильичёва О. М., Наумкина Н. И., Лыгина Т. З. О структурном совершенстве природного и синтетического кремнезема // Вестник Казанского технологического университета. 2010, № 8. С. 459–464. EDN: MVNEEZ
12. Христофорова И.А., Сысоев Э.П., Савельев В.Г. Диаграммы состояния гетерогенных систем. Владимир, 2002. 68 с.
13. Kihara K. SiO₂ polymorphs and structure transitions // Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences, 2002. V. 31, № 1. P. 38–41. <https://doi.org/10.2465/gkk.31.38>
14. Broekmans, M.A.T.M. Structural properties of quartz and their potential role for ASR // Materials Characterization, 2004. V. 53, № 2–4. P. 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.08.010>
15. Heaney P.J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs / Silica. Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications. De Gruyter, 1994. P. 1–40. <https://doi.org/10.1515/9781501509698-006>

16. *Jusnes K.F., Tangstad M., Ringdalen E.* Phase Transformations from Quartz to Cristobalite / Extraction 2018. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, 2018. P. 8–56. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_56
17. *Jusnes K.F.* Phase transformations and thermal degradation in industrial quartz. PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology, 2020.
18. *Kjelstadli M.E.* Kinetics and Mechanism of Phase Transformations from Quartz to Cristobalite. Master Thesis. Norwegian University of Science and Technology. 2016.
19. *Tucker M.G., Keen D.A., Dove M.T.* A detailed structural characterization of quartz on heating through the α – β phase transition // Mineralogical Magazine, 2001.V. 65, № 4. P. 489–507. <https://doi.org/10.1180/002646101750377524>
20. *Folstad M.B., Ringdalen E., Tveit H., et al.* Effect of Different SiO₂ Polymorphs on the Reaction Between SiO₂ and SiC in Si Production // Metallurgical and Materials Transactions, 2021. V. 52, № 2. P. 792–803. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-02053-x>
21. *Kihara K.* Crystal Structures of Silica Polymorphs and their Phase Transition // The Crystallographic Society of Japan, 2001. V. 43, № 3. P. 218–226. <https://doi.org/10.5940/jcrsj.43.218>
22. *Pagliari L., Dapiaggi M., Pavese A., et al.* A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition // European Ceramic Society. 2013. V. 33, № 15–16. P. 3403–3410. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.014>
23. *Jusnes, K.F.* Parameters Affecting Softening and Melting of Quartz. Master Thesis. Norwegian University of Science and Technology, 2016.
24. *Huang L., Kieffer J.* Molecular dynamics study of cristobalite silica using a charge transfer three-body potential: Phase transformation and structural disorder // Journal of Chemical Physics. 2003. V. 118, № 3. P. 1487–1498. <https://doi.org/10.1063/1.1529684>
25. *Breneman R.C., Halloran J.W.* Kinetics of Cristobalite Formation in Sintered Silica // American Ceramic Society. 2014. V. 97, № 7. P. 2272–2278.
26. *Jusnes K.F., Ringdalen E., Tangstad M.* Phase Transformations in Quartz used in Silicon and Ferrosilicon Production // Crimson Publishers. 2020. V. 5, № 5. P. 642–654.
27. *Wiik K.* Kinetics of reactions between silica and carbon. PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology, 1990.
28. *Naotake W., Koichi O., Junsuke Y., et al.* Process for preparing silica having a low silanol content, Patent № 0384284 A2, JP. 1990.
29. *Breneman R.C.* Phase Changes in Silica and Their Impact on Mechanical Properties in 3-D Printed Investment Casting Molds. PhD Thesis. University of Michigan, 2014.
30. *Балекаев А.Г., Баяян М.Б., Лаглаян С.А., и др.* Исследование процесса кристаллизации двуокиси кремния различных модификаций // Армянский химический журнал. Неорганическая и аналитическая химия. 1978. Т. 31, № 8. С. 589–596.
31. *Лесников А.К., Лесников П.А., Тюрнина З.Г.* Стеклокерамика на основе диоксида кремния, как перспективный материал для использования в атомной энергетике // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48, № 4, С. 428–450. <https://doi.org/10.31857/S0132665122040096>

Информация об авторах

Анна Руслановна Коровина, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), korovina.anyutka@yandex.ru.

Наталья Александровна Медведева, кандидат химических наук, заведующий кафедрой физической химии, заведующий лабораторией ЦК НТИ Фотоника, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15), natakladova@yandex.ru.

Ксения Николаевна Генералова, кандидат технических наук, начальник технологического бюро завода особо чистого кварца, ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» (614007, Россия, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106), kngeneralova@mail.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 3 марта 2025 г.; принята к публикации 19 марта 2025 г.

References

1. Arbuzov, V.I. (2008) *Osnovy radiacionnogo opticheskogo materialovedeniya* [Fundamentals of radiation optical materials science], Saint Petersburg, Russia. (in Russian)
2. Vil'chinskaya, S.S. and Lisicyn, V.M (2011) *Opticheskie materialy i tekhnologii* [Optical materials and technologies], Tomsk, Russia. (in Russian)
3. Pivinskiy, Yu.E. and Romashin, A.G. (1974) *Kvarcevaya keramika* [Quartz ceramics], Metallurgiya, Moscow, Russia. (in Russian)
4. Poddenezhniy, E.N. and Boiko, A.A. (2002) *Zol-gel sintez opticheskogo kvarceвого стекла* [Sol-gel synthesis of optical quartz glass], Gomel, Belarus. (in Russian)
5. Nemilov, S.V. (2011) *Opticheskoe materialovedenie: Opticheskie стекла* [Optical Materials Science: Optical Glasses], Saint Petersburg, Russia. (in Russian)
6. Nikonorov, N.V. and Evstrop'ev, S.K. (2009) *Opticheskoye materialovedeniye: osnovy prochnosti opticheskogo стекла* [Optical materials science: fundamentals of optical glass strength], Saint Petersburg, Russia. (in Russian)
7. Jiali, H., Jusnes, K.F. and Tangstad, M. (2021) Phase Transformation in Quartz at Elevated Temperatures, *Aspects in Mining & Mineral Science*, vol. 6, no. 1, pp. 691–699.
8. Ainslie, N.G., Mackenzie, J.D. and Turnbull, D. (1961) Melting kinetics of quartz and cristobalite, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, no. 10, pp. 1718–1724.
9. Budnikov, P.P. and Piviysky, Yu.E. (1967) Quartz ceramics, *Uspekhi Khimii*, vol. 36, no. 3, pp. 511–542 (in Russian).
10. Buscarino, G. (2007), *Experimental investigation on the microscopic structure of intrinsic paramagnetic point defects in amorphous silicon dioxide*, PhD Thesis.
11. Il'ichyova, O.M., Naumkina N.I. and Ly`gina T.Z. (2010) On the structural perfection of natural and synthetic silica, *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, no. 8, pp. 459–464 (in Russian).

12. Hristoforova, I.A., Sysoev, E.P., Savelev, V.G. (2002) *Heterogeneous system state diagrams*, Vladimir.
13. Kihara, K. (2002) SiO₂ polymorphs and structure transitions, *Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences*, vol. 31, no. 1, p. 38–41.
14. Broekmans, M.A.T.M. (2004) Structural properties of quartz and their potential role for ASR, *Materials Characterization*, vol. 53, no. 2–4, p. 129–140.
15. Heaney, P.J. (1994) *Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs*, in: *Silica. Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*, De Gruyter eBooks.
16. Jusnes, K.F., Tangstad, M. and Ringdalen, E. (2018) *Phase Transformations from Quartz to Cristobalite*, In *The minerals, metals & materials series*, p. 717–727.
17. Jusnes, K.F. (2020) *Phase transformations and thermal degradation in industrial quartz*, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
18. Kjelstadli, M.E. (2016) *Kinetics and Mechanism of Phase Transformations from Quartz to Cristobalite*, Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
19. Tucker, M.G., Keen, D.A. and Dove, M.T. (2001) A detailed structural characterization of quartz on heating through the α – β phase transition, *Mineralogical Magazine*, vol. 65, no. 4, p. 489–507.
20. Folstad, M.B., Ringdalen E. and Tveit, H. (2021) Effect of different SiO₂ polymorphs on the reaction between SiO₂ and SiC in Si production, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 52, no. 2, p. 792–803.
21. Kihara, K. (2001) Crystal Structures of Silica Polymorphs and their Phase Transitions, *The Crystallographic Society of Japan*, vol. 43, no. 3, p. 218–226.
22. Pagliari, L., Dapiaggi, M. and Pavese, A. (2013) A kinetic study of the quartz–cristobalite phase transition, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 15–16, p. 3403–3410.
23. Jusnes, K.F. (2016) Parameters affecting softening and melting of quartz, Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
24. Huang, L. and Kieffer, J. (2003) Molecular dynamics study of cristobalite silica using a charge transfer three-body potential: Phase transformation and structural disorder, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 3, p. 1487–1498.
25. Breneman, R.C. and Halloran, J.W. (2014) Kinetics of cristobalite formation in sintered silica, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 7, p. 2272–2278.
26. Jusnes, K.F., Ringdalen, E. and Tangstad, M. (2020) Phase Transformations in Quartz used in Silicon and Ferrosilicon Production, *Aspects in Mining & Mineral Science*, vol. 5, no. 5, p. 642–654.
27. Wiik, K. (1990) Kinetics of reactions between silica and carbon, PhD Thesis. Norwegian University of Science and Technology.
28. Naotake, W., Koichi, O., Junsuke, Y. and Iwao., O. (1990) Process for preparing silica having a low silanol content, Patent № 0384284 JP, Tokyo.
29. Breneman, R.C. (2014) Phase changes in silica and their impact on mechanical properties in 3-D printed investment casting molds, PhD Thesis, University of Michigan.

30. Balekaev, A.G., Balayan, M.B., Laglagyan, S.A., Piloyan, A.A. and Babayan, S.G. (1978) Study of the crystallization process of silicon dioxide of various modifications, *Armenian Chemical Journal. Inorganic and Analytical Chemistry*, vol. 31, no. 8, pp. 589–596.

31. Lesnikov, A.K., Lesnikov, P.A. and Tyurnina, Z.G. (2022) Glass ceramics based on silicon dioxide as a promising material for use in nuclear power engineering, *Glass Physics and Chemistry*, vol. 48, no. 4, pp. 428–450.

Information about the authors

Anna R. Korovina, student, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia), korovina.anyutka@yandex.ru

Natalya A. Medvedeva, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Physical Chemistry, Head of Laboratory STI Photonics, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, 614068, Russia), nataladova@yandex.ru

Kseniya N. Generalova, Candidate of Technical Sciences, Head of the Technological Bureau of the high-purity quartz plant, Perm Scientific-Industrial Instrument Making Company (106, 25 Oktyabrya st., Perm, 614007, Russia), kngeneralova@mail.ru

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 3 March 2025; accepted 19 March 2025

Научная статья

УДК 544.723.212+544.723.214

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-100-107>

Адсорбция неонла АФ 9-9 на поверхности интеркалированного и терморасширенного графита

Мария Андреевна Черткова, Марина Григорьевна Щербань

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Аннотация. Методом тензиометрии проведено сравнительное изучение сорбционных свойств интеркалированного и терморасширенного графита по отношению к неионогенному поверхностно-активному веществу неонл АФ 9-9, представляющему собой оксиэтилированный моноалкилфенол. Экспериментально установлено, что процесс адсорбции на обоих материалах описывается изотермой Фрейндлиха. Это свидетельствует о физическом характере сорбции и энергетической неоднородности поверхности интеркалированного и терморасширенного графитов. Так как термическая обработка приводит к значительному изменению структуры материала – образованию развитой системы микропор и увеличению удельной поверхности – терморасширенный графит демонстрирует в 4 раза большую адсорбционную емкость по сравнению с интеркалированной формой. Полученные результаты имеют важное значение для разработки эффективных сорбционных методов очистки промышленных сточных вод от токсичных ПАВ.

Ключевые слова: НПРАВ, модели адсорбции, неоднородность поверхности

Для цитирования: Черткова М.А., Щербань М.Г. Адсорбция неонла АФ 9-9 на поверхности интеркалированного и терморасширенного графита // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т.15, № 2. С. 100–107. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-100-107>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-100-107>

Adsorption of Neonol AF 9-9 on the surface of intercalated and thermally expanded graphite

Maria A. Chertkova, Marina G. Shcherban'

Perm State University, Perm, Russia

Abstract. A comparative study of the sorption properties of intercalated and thermally expanded graphite with respect to the nonionic surfactant neonol AF 9-9, which is an oxyethylated monoalkyl phenol, was carried out using the tensiometer method. It was experimentally established that the adsorption process on both materials is described by the Freundlich isotherm. This indicates the physical nature of sorption and the energy heterogeneity of the surface of intercalated and thermally expanded graphite. Since heat treatment leads to a significant change in the structure of the material – the formation of a developed system of micropores and an increase in the specific surface – thermally expanded graphite demonstrates a 4-fold greater adsorption capacity compared to the intercalated form. The results obtained are of great importance for the development of effective sorption methods for cleaning industrial wastewater from toxic surfactants.

Keywords: nonionic surfactants, adsorption models, surface heterogeneity

For citation: Chertkova, M.A. and Shcherban' (2025) Adsorption of Neonol AF 9-9 on the surface of intercalated and thermally expanded graphite, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 2, pp. 100–107. (in Russ.) <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-2-100-107>

На сегодняшний момент одной из главных природоохранных задач является очистка сточных и питьевых вод от различных экотоксикантов. Экотоксикантом называют токсичное и устойчивое в условиях окружающей среды вещество, способное накапливаться в организмах живых существ. Присутствие таких веществ в окружающей среде вызывает гибель населяющих ее организмов, снижение иммунитета, аллергические реакции, изменение наследственности, нарушение естественного хода природных процессов.

Особую опасность представляют вещества, обладающие высокой химической устойчивостью. Подобные экотоксиканты называют персистентными[1]. К ним относят и вещества, быстро разлагающиеся в окружающей среде, но образующие новые более устойчивые продукты.

Одним из наиболее распространённых органических загрязнителей происхождения являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), попадающие в природные водоемы с большим количеством бытовых и промышленных сточных вод. Сточные воды представляют собой сложную смесь химических веществ, концентрации которых регулярно превышают предельно допустимые нормы в десятки раз.

Основными загрязнителями выступают анионные (АПАВ) и неионогенные (НПАВ) поверхностно-активные вещества, фосфаты, хлориды, биогенные элементы (азот, фосфор) и взвешенные частицы.

АПАВ, поступающие преимущественно из бытовых моющих средств и промышленных стоков, обнаруживаются в концентрациях 5–50 мг/л при норме 0,1–0,5 мг/л, что превышает ПДК в 10–100 раз. НПАВ, характерные для косметической и текстильной промышленности,

встречаются в диапазоне 2–20 мг/л (превышение в 5–40 раз) [2]. Несмотря на обработку сточных вод на очистных сооружениях, значительная их часть все равно попадает в природные водоемы.

Нерешенными к настоящему времени остаются проблемы, связанные с использованием целого класса неионогенных ПАВ – этоксилатов алкилфенолов (или оксиэтилированный нонилфенол). Первая заключается в их устойчивости к биodeградации, а также образованию в ходе нее стойких интермедиатов, таких как нонилфенол, моно- и диэтоксилаты нонилфенола. Превышение концентрации этого класса ПАВ приводит к нарушению функций нервной системы [3].

Последние годы особое внимание уделяется углеродным сорбентам, среди которых наиболее перспективными считаются модифицированные формы графита – интеркалированного (ИГ) и терморасширенного (ТРГ). Выбор данных сорбентов обусловлен их уникальными структурными характеристиками: развитой пористой структурой, наличием кислотосодержащих функциональных групп (карбоксильной, карбонильной), высокой термической и химической стабильностью.

Главным преимуществом углеродных сорбентов является их исключительная адсорбционная емкость. Адсорбционные свойства углей в основном обусловлены микропорами, составляющими примерно 90 % всей удельной поверхности активированного угля. На ней и протекают процессы адсорбции, в основе которых лежит взаимодействие энергетически ненасыщенных атомов углерода с молекулами адсорбируемых веществ [4]. В пористой структуре активного угля (объеме микропор и мезопор)

осуществляется поглощение любых типов органических микропримесей за счет адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия). Именно в объеме микропор происходит основное поглощение примесей из очищаемых сред с помощью ван-дер-ваальсовых сил неспецифического взаимодействия, то есть углеродные адсорбенты представляют собой классические наноматериалы [5].

Целью исследования было сравнение адсорбционной способности терморасширенного (ТРГ) и интеркалированного (ИГ) графитов по отношению к оксиэтилированному моноалкилфенолу неолол АФ 9-9.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования служил оксиэтилированный моноалкилфенол (неолол АФ 9-9) производства ПАО «НКНХ» с массовой долей основного вещества 98,5%, используемый при бурении скважин, в текстильной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности, в составе смазочно-охлаждающих, гидравлических и других технологических жидкостей, в черной металлургии, в качестве активной основы для моющих средств технического назначения.

Адсорбцию изучали в интервале концентраций от 0,1 г/л до 2,0 г/л, растворы готовили на дистиллированной воде методом последовательного разбавления.

Адсорбцию измеряли в статических условиях. Масса навески сорбента составляла 0,5 г, объём жидкой фазы 25 мл. Навеску помещали в коническую колбу, приливали исследуемый раствор, смесь перемешивали на лабораторном встряхивателе в течение 30 мин. После чего раствор центрифугировали и измеряли его

поверхностное натяжение. Затем по калибровочному графику изотермы поверхностного натяжения неолола АФ 9-9 на границе жидкость–газ, полученного методом висячей капли при помощи тензиометра DSA-25E компании КРЮСС, определяли равновесную концентрацию после адсорбции и рассчитывали значение адсорбции по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V,$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации ПАВ, моль/л; V – объём жидкой фазы, л; m – масса сорбента, г.

Морфологию образцов интеркалированного и терморасширенного графитов, использованных в качестве адсорбентов, изучали методом электронной микроскопии «Hitachi» TM4000 с приставкой для локального микрорентгено-спектрального анализа.

Результаты и их обсуждение

Изотерма поверхностного натяжения (ИПН) неолола АФ 9-9, на границе раздела вода – воздух, которая служила калибровочным графиком для определения равновесной концентрации ПАВ, приведена на рис. 1. Полученная зависимость описывает поведение типичного мицеллообразующего ПАВ – на представленном графике можно наблюдать несколько участков, которые соответствуют формированию монослоя на поверхности жидкость–газ, переходу молекул ПАВ в раствор и образованию мицелл [6].

После контакта с адсорбентом поверхностное натяжение растворов возрастало по сравнению с исходным вследствие снижения концентрации ПАВ в растворе. Данные закономерности отражены на рис. 1.

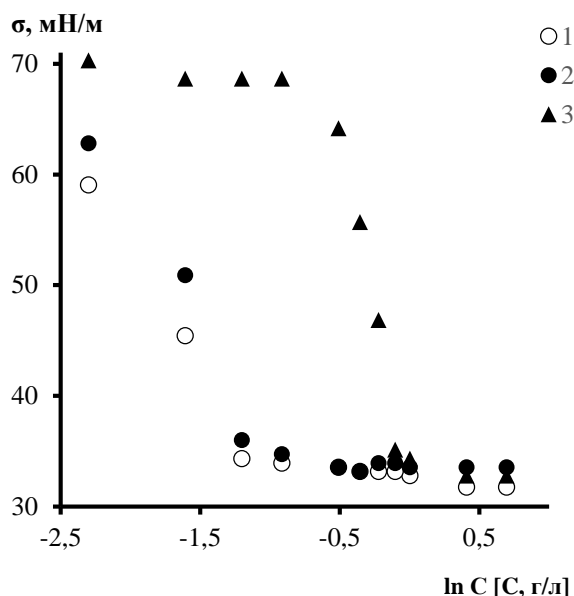


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения неонола АФ 9-9 на границе раздела раствор–воздух до (1) и после адсорбции на ИГ(2) и ТРГ (3)

Неонол АФ 9-9 является неионогенным поверхностно-активным веществом и имеет в составе девять оксиэтилированных групп в качестве полярной составляющей. Гидрофобная часть молекулы представлена радикалом C_9H_{19} и бензольным кольцом. Величина гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) ПАВ, рассчитанная по формуле Дэвиса,

$$ГЛБ = \sum (ГЛБ)_{л} + \sum (ГЛБ)_{г} + 7,$$

где $\sum (ГЛБ)_{л}$ – сумма чисел ГЛБ всех липофильных групп, $\sum (ГЛБ)_{г}$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп,

равен 13, что указывает на преобладание гидрофильных свойств [7]. Это означает, что неонол АФ 9-9 является эмульгатором и способен адсорбироваться на низкополярных сорбентах, таких как уголь, вытесняя с его поверхности молекулы воды за счёт образования более прочных связей с поверхностью адсорбента. Наличие атомарного кислорода в оксиэтилированных цепях неонола АФ 9-9 позволяет

образовываться водородным связям как с водой, так и с поверхностями функциональных групп адсорбента [8].

Изотермы адсорбции, рассчитанные нами на основании данных о поверхностном натяжении приведены на рис. 2.

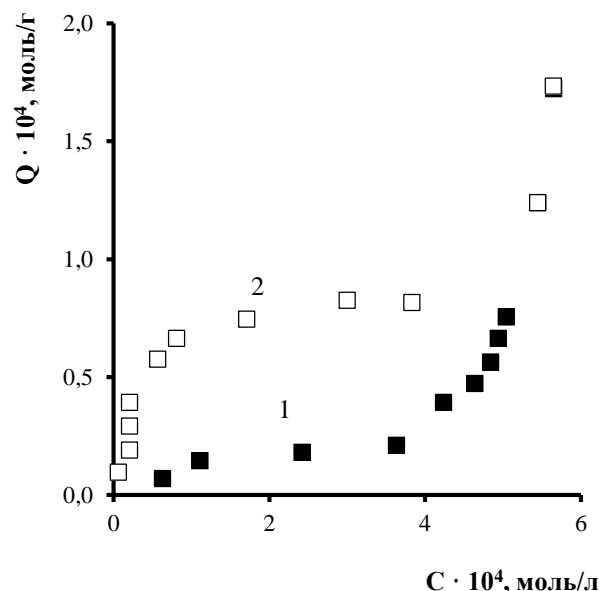


Рис. 3. Изотермы адсорбции неонола АФ 9-9 на ИГ (1) и ТРГ (2)

Они имеют сходный вид, что говорит об одинаковом механизме сорбционного процесса в случае интеркалированного и терморасширенного графитов. Участки изотерм в области концентраций до 0,4 ммоль/л отвечают лэнгмюровскому типу зависимости. Начальный подъем отвечает формированию монослоя горизонтально расположенными молекулами НПАВ, плато – изменению ориентации молекул ПАВ относительно подложки. При дальнейшем росте концентрации меняется структура адсорбционных слоёв: происходит образование полислоевых структур [9].

Как следует из приведённых зависимостей, адсорбционные процессы на терморасширенном графите протекают намного более эффективно, что связано с особенностями структуры

материалов. Морфология поверхности ИГ и ТРГ приведена на рис. 3 и 4 соответственно.

Так, интеркалированный графит (рис. 3) получают введением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов серной кислоты в присутствии окислителя, при этом происходит увеличение межслоевого расстояния углеродной матрицы.

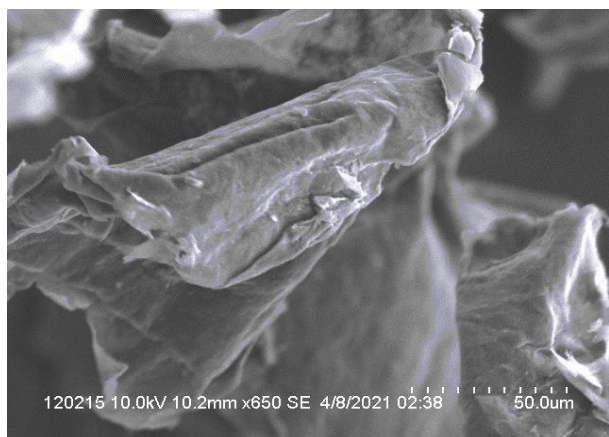


Рис. 3. Микрофотография поверхности ИГ

Терморасширенный, или вспененный графит, получают при быстром нагреве ИГ [10]. Нагрев приводит к возникновению диспергирующего давления между слоями углеродных сеток, в результате образуются червеобразные и цилиндрические частицы, которые характеризуются более развитой поверхностью (рис. 6), что является одной из причин более интенсивного протекания адсорбционных процессов.

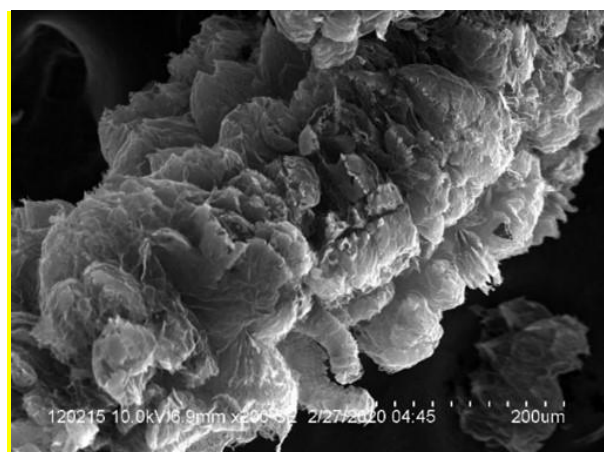


Рис. 6. Микрофотография поверхности ТРГ

Для установления механизма адсорбции изотермы адсорбции обрабатывали в линейных координатах, отвечающих моделям Фрейндлиха, Лэнгмюра, Тёмкина и Редлиха–Петерсона. Результаты обработки приведены в таблице.

Таблица

Определение механизма адсорбции неона АФ 9-9 на поверхности ИГ и ТРГ

Модели		Параметры	
		Уравнение	R ²
Фрейндлих	ИГ	$y = 0,47x^{-5,21}$	0,9732
	ТРГ	$y = 0,36x^{-6,52}$	0,9828
Лэнгмюр	ИГ	$y = 3,08x + 5,76$	0,9246
	ТРГ	$y = 1,03x + 1,66$	0,9766
Редлих – Петерсон	ИГ	$y = 0,34x + 2,34$	0,9487
	ТРГ	$y = 0,46x + 0,49$	0,8142
Темкин	ИГ	$y = 0,08x + 0,14$	0,8834
	ТРГ	$y = 0,34x + 1,04$	0,9349

Из результатов таблицы следует, что процесс адсорбции неона АФ 9-9 на ИГ и ТРГ подчиняется модели Фрейндлиха, соответствующей полислойной адсорбции на неоднородной поверхности. Константы n для ИГ и ТРГ соответственно равны 2,04 и 2,78, что превышает единицу и свидетельствует в пользу физической адсорбции.

Заключение

Процесс адсорбции неона АФ 9-9 на поверхности графита является комплексным и включает π - π -электронное взаимодействие, формирование электронодонорно-акцепторных комплексов и образование водородных связей между молекулами ПАВ и графитом [11].

Так как поверхность последнего является энергетически неоднородной, процесс описывается моделью Фрейндлиха – в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

Константы уравнения Фрейндлиха больше единицы, поэтому адсорбция носит физический характер.

Термоудар вызывает усложнение микро-структуры материала, появление значительного количества микропор. Это приводит к увеличению площади поверхности и росту её неоднородности, что выражается в больших значениях константы n для терморасширенного графита по сравнению с интеркалированным, а также возрастанию ёмкости монослоя более чем в 4 раза.

Список источников

1. *Ахметченко З.А.* Воздействие экотоксикантов на локальный иммунитет // Актуальные вопросы экологии человека. Уфа, 2015. С. 66–69. EDN: ULBSAT
2. *Кузнецов В.В., Ефремова Е.Н., Колесникова А.В. и др.* Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ методами электроокисления и электрофлотации. Роль природы поверхностно-активного вещества // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24, №. 4. С. 48–55. EDN: XAYPQL
3. *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1982. 215с.
4. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1191–1231. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0174.200411c.1191>
5. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. Москва: МГУ, 1996. 340 с.
6. Потапова М. В., Юсупова Р.И., Манюров И.Р. и др. Адсорбционные характеристики поликоллоидного комплекса на границе жидкость-газ // Вестник Казанского технологического университета. 2006. №. 1. С. 19–24. EDN: HAQVKC
7. Танганов Б.Б., Ангатов В.Д., Багаева Т.В. и др. Применение метода Дэвиса при определении констант диссоциации диэлектролитов // Успехи современного естествознания. 2008. №. 11. С. 7–11. EDN: KNWMXT
8. Шачнева, Е.Ю., Онькова, Д.В. Исследование закономерностей адсорбции оксиэтилированного алкилфенола на сорбентах различного происхождения // Геология, география и глобальная энергия. 2015. № 1 (56). С. 154–165. EDN: TUWHXN
9. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. М. Интеллект, 2011. 568 с.
10. Финасенов А.И., Трифонов А.И., Журавлев А. М. и др. Области применения и получение терморасширенного графита // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2004. Т. 1. №. 1 (2). С. 77–78. EDN: PIEUKR
11. Тамаркина Ю.В. Анищенко В.Н., Редько А.Н. и др. Адсорбция фенола активированными углями на основе ископаемых углей разной степени метаморфизма // Химия твердого топлива. 2021. № 3. С. 3-11. <https://doi.org/10.31857/S0023117721030105>

Информация об авторах

Черткова Мария Андреевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), chertkova.masha@mail.ru.

Марина Григорьевна Щербань, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), ma-she74@mail.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 21 мая 2025 г; принята к публикации 21 июня 2025 г.

References

1. Akhmetchenko, Z.A. (2015) The impact of ecotoxicants on local immunity, *Current Issues in Human Ecology*, pp. 66-69 (in Russian).
2. Kuznetsov, V.V., Efremova, E.N. and Kolesnikova, A.V. (2016) Treatment of wastewater from surfactants by electro-oxidation and electro-flotation methods. The role of surfactant nature, *Galvanotechnology and Surface Treatment*, 24(4), pp. 48–55. (in Russian).
3. Grushko, Y.M. (1982) *Harmful Organic Compounds in Industrial Wastewater*. Leningrad, Khimiya. (in Russian).
4. Yeletsky, A.V. (2004) Adsorption properties of carbon nanostructures, *Advances in Physical Sciences*, 174(11), pp. 1191–1231. (in Russian).
5. Frog, B.N. and Levchenko, A.P. (1996) *Water Treatment*, Moscow, Moscow State University (in Russian).
6. Potapova, M.V., Yusupova R.I. and Manyurov, I.R. (2006) Adsorption characteristics of the polycolloidal complex at the liquid-gas interface, *Bulletin of Kazan Technological University*, no. 1, pp. 19-24. (in Russian).
7. Tanghanov, B.B., Angapov, V.D. and Bagaeva T.V. (2008) Application of the Davis method for determining the dissociation constants of dielectrolytes, *Advances in Modern Natural Science*, 11, pp. 7–11. (in Russian).
8. Shachneva, E.Y. and Onkova, D.V. (2015) Study of the patterns of adsorption of oxyethylated alkylphenol on sorbents of various origins, *Geology, Geography and Global Energy*, no. 1, pp. 154–165. (in Russian).
9. Roldugin, V.I. (2011) *Physical Chemistry of Surfaces*, Moscow: Intellect. (in Russian).
10. Finayenov, A.I., Trifonov, A.I. and Zhuravlev, A.M. (2004) Areas of application and production of thermally expanded graphite, *Bulletin of Saratov State Technical University*, no. 1, pp. 77–78. (in Russian).
11. Tamarkina, Y.V., Anicshenko, V.N. and Red'ko, A.N. (2021) Adsorption of phenol on activated carbons based on fossil coals of varying degrees of metamorphism, *Chemistry of Solid Fuels*, 3, pp. 3-11. (in Russian).

Information about the authors

Maria A. Chertkova, student, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), chertkova.masha@mail.ru.

Marina G. Shcherban, Candidate of Engineering Sciences, Associate professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), ma-she74@mail.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 21 May 2025; accepted 21 June 2025

Научное издание

Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =

= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY

Том 15 (2025)

Выпуск 2

Издается в авторской редакции
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 07.07.2025. Выход в свет 10.07.2025
Формат 60х84/8. Усл. печ. л. 6,05. Тираж 500 экз. Заказ 84



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