

научный журнал

ВЕСТНИК

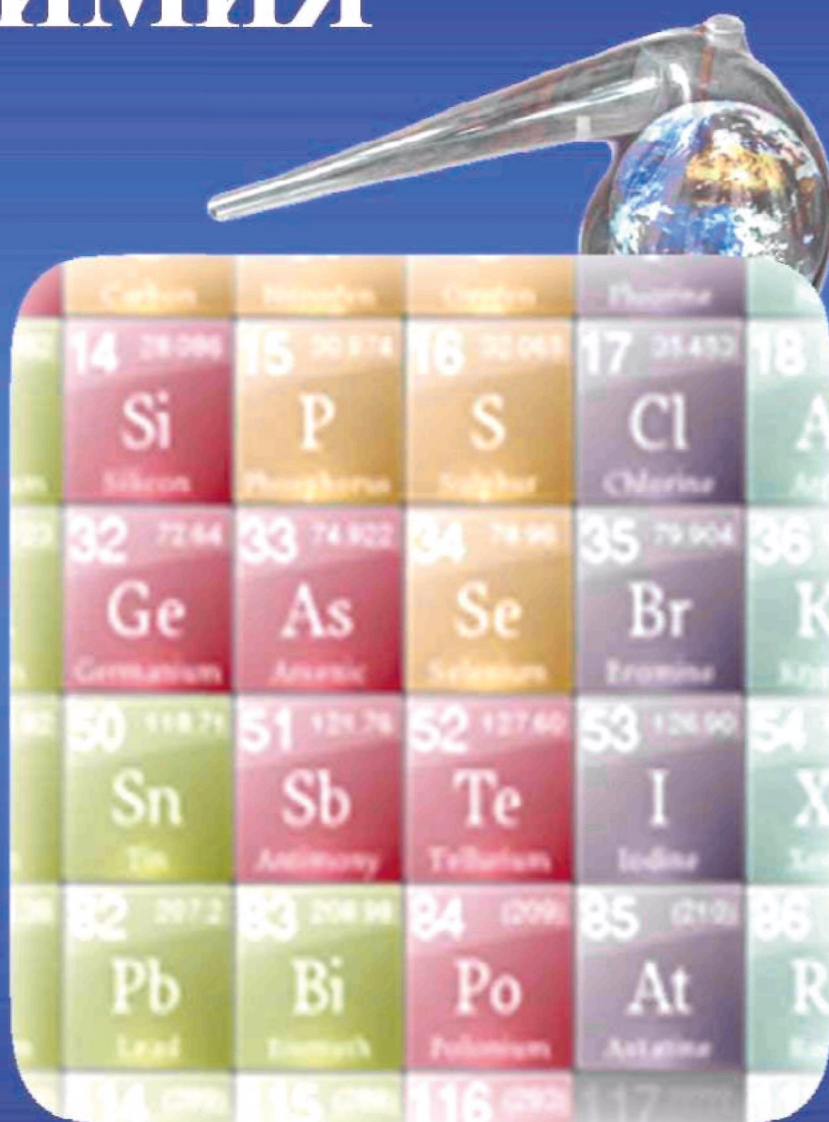
ПЕРМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 2223-1838

**2025**

Том 15. Выпуск 1

**ХИМИЯ**



ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
PERM STATE UNIVERSITY



**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 Гыманович*, 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

**Ельчищева Ю.Б., Лахтина Н.С., Павлов П.Т.**

N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(п-тозил)гидразин – реагент для концентрирования ионов Co(II) 5

**Залов А.З., Ширинов Э.Г., Сафарова П.С.**

Комплексы вольфрама (VI) с 2-гидрокси-5-хлортиофенолом в присутствии аминоксенолов и их применение 17

**Третьяков Н.А., Масливец А.Н.**

Синтез 2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дионон и 2-тиоксо-1,3,6-триаза-спиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дионон взаимодействием пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионон с тиомочевинной 33

**Ганиев И.Н., Азизова Д.К., Окилов Ш.Ш., Ходжаназаров Х.М.**

Потенциостатическое исследование алюминийевого проводникового сплава AlV0.1, легированного лантаном в среде раствора хлорида натрия 46



## CONTENTS

**Elchishcheva Yu.B., Lakhtina N.S., Pavlov, P.T.**

N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine – reagent for concentrating non-ferrous metal ions 5

**Zalov A.Z., Shirinov E.G., Safarova P.S.**

Tungsten (VI) Complexes with 2-Hydroxy-5-chlorthiophenol in the Presence of Aminophenols and Their Application 17

**Tretyakov N.A., Maslivets A.N.**

Synthesis of 2-imino-1-thia-3,6-diazaspiro[4,4]non-8-ene-4,7-diones and 2-thioxo-1,3,6-triazaspiro-[4,4]non-8-ene-4,7-diones by reactions of pyrrolo[2,1-c][1,4]oxazine-1,6,7-triones with thiourea 33

**Ganiev I.N., Azizova D.K., Okilov Sh.Sh., Khodzhanazarov Kh.M.**

Potentiostatic study of aluminum conductor alloy AlV0.1 doped with lanthanum in sodium chloride solution 46

## — АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

Научная статья

УДК 547-386+543.422.3+66.061.35

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-5-16>**N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(p-тозил)гидразин – реагент для концентрирования ионов Co(II)****Юлия Борисовна Ельчищева, Наталья Сергеевна Лахтина, Петр Тимофеевич Павлов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**Аннотация.** Исследованы закономерности комплексообразования N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(p-тозил)гидразина (ГБСГ) с ионами Co(II) в аммиачной среде методом экстракционной спектрофотометрии и в щелочной среде в варианте «экстракция – реэкстракция». Зарегистрированы спектры поглощения экстрактов комплексов ионов Co(II) и других цветных металлов (ЦМ) с ГБСГ в аммиачной среде с целью определения мешающего влияния посторонних компонентов. Определены оптимальные условия реакции комплексообразования ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной и щелочной средах – оптимальный диапазон pH комплексообразования, время экстракции, количество реагента, необходимое для полного связывания ионов Co(II). Определена условная константа устойчивости комплекса ионов Co(II) с ГБСГ по методу Бабко. В оптимальных условиях комплексообразования построены градуировочные графики для определения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной и щелочной средах; рассчитан молярный коэффициент светопоглощения. Определены правильность и сходимость спектрофотометрической реакции методом «введено-найдено». Методом добавок изучено влияние ионов Cu(II), Ni(II), Ag(II), Zn(II), Cd(II) на реакцию комплексообразования ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде. Методика экстракционно-спектрофотометрического определения ионов Co(II) с ГБСГ в аммиачной среде апробирована на сульфидной медно-никелевой руде Мурманской области. Для определения возможности практического использования реакции комплексообразования ионов Co(II) с ГБСГ в щелочной среде проведена ионная флотация. Определены оптимальные условия извлечения ионов Co(II) – время флотации, интервал pH, оптимальное количество ГБСГ.

**Ключевые слова:** спектрофотометрия, цветные металлы, ацилсульфонилгидразины, экстракция, ионная флотация.

**Для цитирования:** Ельчищева Ю.Б., Лахтина Н.С., Павлов П.Т. N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(p-тозил)гидразин – реагент для концентрирования ионов Co(II) // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т. 15, № 1. С. 5–16. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-5-16>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-5-16>**N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine – reagent for concentrating non-ferrous metal ions****Yulia B. Elchishcheva, Natalya S. Lakhtina, Petr T. Pavlov**

Perm State University, Perm, Russia

**Abstract.** The patterns of complex formation of N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine (HBSH) with Co(II) ions in an ammonia environment using the method of extraction spectrophotometry and in an alkaline environment in the “extraction-reextraction” variant were studied. The absorption spectra of extracts of complexes of Co(II) ions and other non-ferrous metals (NM) with HBSH in an ammonia environment were recorded in order to determine the interfering influence of foreign components. The optimal conditions for the reaction of complexation of Co(II) ions with HBSH in ammonia and alkaline media were determined - the optimal pH range of complexation, extraction time, and the amount of reagent required for complete binding of Co(II) ions. The conditional stability constant of the complex of Co(II) ions with HBSH was determined using the Babko method. Under optimal complexation conditions, calibration graphs were constructed for the determination of Co(II) ions with HBSH; the molar light absorption coefficient was calculated. The accuracy and convergence of the spectrophotometric reaction were determined by the “input-found” method. The effect of Cu(II), Ni(II), Ag(II), Zn(II), Cd(II) ions on the complexation reaction of HBSH with Co(II) ions was studied using the additive method. The method of extraction-spectrophotometric determination of Co(II) ions with HBSH in an ammonia environment was tested on sulfide copper-nickel ore of the Murmansk region. To determine the possibility of practical use of reactions of complexation of Co(II) ions with HBSH in an alkaline medium, ion flotation was performed. The optimal conditions for the extraction of Co(II) ions were determined: flotation time, pH range, optimal amount of HBSH.

**Keywords:** spectrophotometry, non-ferrous metals, acylsulfonylhydrazines, extraction, ion flotation.

**For citation:** Elchishcheva, Yu.B., Lakhtina, N.S. and Pavlov, P.T. (2025) N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine – reagent for concentrating non-ferrous metal ions, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 5–16. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-5-16>.



В настоящее время поиск органических хелатообразующих реагентов актуален для извлечения ионов металлов в процессах концентрирования (экстракция, флотация, сорбция, осаждение). Для этой цели проводится целенаправленный органический синтез [1], направленный на получение соединений, которые содержат функционально-аналитические группы, способные образовывать прочные связи с ионами металлов, и аналитико-активные группы, которые характеризуют физико-химические свойства реагента (растворимость, поверхностно-активные, оптические свойства и т.д.), а также играют немаловажную роль в улучшении старых и проявлении новых свойств продуктов реакции (комплексных соединений) [2]. Синтез новых органических соединений в ряду реагентов определенного строения сводится к получению корреляционных зависимостей (свойства реагента или комплексного соединения ~ функция (строение)) и выявлению влияния заместителей в данном ряду [3].

Ацилсульфонилгидразины (АСГ) являются бидентатными лигандами, содержащими гидразидную группу, способную к образованию прочных хелатов с ионами цветных металлов и сульфонильную группу, увеличивающую поверхностно-активные и кислотные свойства реагентов [4]. К настоящему времени исследованы физико-химические и комплексообразующие свойства *N*-ацил-*N'*-(тозил)гидразинов общей формулой  $RC(O)NHNHSO_2C_6H_4(CH_3)$  где  $R = H, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, C_4H_9CH(C_2H_5), C_8H_{15}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}$  в аммиачных и щелочных средах с ионами цветных металлов (ЦМ) [5–7].

Для дополнения пара-толуольного ряда авторами в работах изучены физико-химические

и комплексообразующие свойства *N*-(бензоил)-*N'*-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) [8]. Изучена спектрофотометрическая реакция для определения ионов  $Cu(II)$  с БФСГ в аммиачных средах с целью разработки методики для определения меди(II) в продуктах после флотационного обогащения в качестве альтернативной к атомно-эмиссионному анализу. Разработанная методика была успешно апробирована на сульфидной медно-никелевой руде [9].

Для увеличения поверхностно-активных свойств АСГ пара-толуольного ряда и получения водорастворимого комплексного соединения с целью разработки спектрофотометрической методики синтезирован *N*-(2-гидроксibenзоил)-*N'*-(*n*-тозил)гидразин (ГБСГ). Изучены физико-химические свойства реагента [10], реакция комплексообразования ГБСГ с ионами  $Cu(II)$  в аммиачной среде. С целью доказательства строения комплексного соединения ионов  $Cu(II)$  с ГБСГ и объяснения механизма реакции препаративно выделен комплекс из аммиачных сред. На основании ИК-спектров, элементного, термического и химического анализов предложено строение комплексного соединения, а также указана реакция комплексообразования ионов  $Cu(II)$  с ГБСГ, на основании которой выведена и рассчитана константа равновесия реакции [11].

Авторами разработана и апробирована спектрофотометрическая методика определения ионов  $Co(II)$  с ГБСГ в аммиачной среде [12]. В работе [13] препаративно выделен комплекс, установлено строение комплексного соединения ионов  $Co(II)$  с ГБСГ в аммиачной среде, предложен механизм реакции и рассчитана константа равновесия.



В целях повышения чувствительности и селективности спектрофотометрической реакции в настоящей работе изучено экстракционно-спектрофотометрическое определение ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в аммиачной среде [14]. Для определения возможности использования изученной реакции в процессах ионной флотации [15] проведено исследование взаимодействия ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в щелочной среде в варианте «экстракция-резэкстракция».

#### Объекты и методы исследования

В работе использовали стандартный  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л этанольный раствор ГБСГ, точную концентрацию которого устанавливали кондуктометрическим титрованием 0,1 моль/л раствором КОН; стандартный  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствор сульфата кобальта (II), точную концентрацию которого определяли комплексонометрическим титрованием; стандартный  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствор ЭДТА; ацетатный буферный раствор ( $\text{pH} \sim 5$ ); растворы аммиака 2,0; 1,0; 0,1 моль/л.; 0,1 моль/л раствор гидроксида калия; 0,1 % водный раствор ксиленолового оранжевого; растворители – этиловый спирт, хлороформ.

С целью изучения реакции комплексообразования N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(n-тозил)-гидразина с ионами  $\text{Co(II)}$  проводили спектрофотометрическое исследование на спектрофотометрах СФ-2000 (ОКБ-Спектр, Санкт-Петербург) и КФК-3-01 (ОАО «Загорский оптико-механический завод»). Значения  $\text{pH}$  растворов измеряли на  $\text{pH}$ -метре АНИОН 4100 (Инфраспек-Аналит, Новосибирск) с комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Для определения молярных соотношений  $[\text{Co(II)}] : [\text{ГБСГ}]$  и точной концентрации реагента выполняли кондуктометрическое титрование на

кондуктометре SEVENMULTIS70-K (MettlerToledo, Швейцария).

#### Методика эксперимента

Для экстракционно-спектрофотометрического определения ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в аммиачной среде в мерную колбу на 25,0 мл помещали переменное количество (от 0,25 до 0,45 мл)  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора сульфата  $\text{Co(II)}$ , затем добавляли 10,0 2,0 моль/л раствора аммиака до образования водорастворимого аммиачного комплекса, вносили 0,50 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л спиртового раствора ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. В результате реакции образуется комплекс болотно-зеленого цвета. Далее комплексное соединение ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ количественно переносили в делительную воронку и экстрагировали в 5,0 мл хлороформа. Время экстракционного равновесия составляло 5 минут. Оптическую плотность полученного экстракта измеряли на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,0 см на фоне хлороформа.

Условную константу устойчивости комплексного соединения ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ определяли по методу Бабко [16]: в мерную колбу на 25,0 мл вводили 0,25 мл раствора сульфата  $\text{Co(II)}$  с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, 10,0 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л и 0,50 мл спиртового раствора ГБСГ с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Затем раствор полученного комплекса экстрагировали в 5,0 мл хлороформа; время экстракционного равновесия – 5 минут. Далее растворы комплексного соединения и холостого опыта разбавляли хлороформом в 3 и 5 раз. Оптическую плотность экстрактов изме-

ряли на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны 570 нм на фоне хлороформа в кварцевых кюветах с толщиной слоя 0,5 см для исходных растворов и 2,0 см; 3,0 см для разбавленных в 3 и 5 раз растворов соответственно.

Условная константа устойчивости комплекса рассчитана по формуле:

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

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

Влияние ионов Cu(II), Ni(II), Ag(II), Zn(II), Cd(II) на комплексообразование ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачных средах изучали методом добавок (формулы 2, 3). В мерную колбу на 25,0 мл вводили 0,25 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора сульфата Co(II), добавляли 10,0 мл 2,0 моль/л раствора аммиака до получения водорастворимого аммиаката, 0,50 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л спиртового раствора ГБСГ и переменное количество (мл)  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л растворов сульфатов цветных металлов, создавая соотношения [M(II)]:[Co(II)], равные 1:1; 1:2; 1:4; 1:6; 1:8; 1:10 и т.д. Полученные растворы доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали. Экстракцию полученных растворов проводили по вышеизложенной методике. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1,0 см на фоне хлороформа.

Относительную ошибку определения Co(II) рассчитывали по формулам:

$$\frac{A_{Me}}{A_{Me+X}} = \frac{C_{Me}}{C_{Me+X}} \Rightarrow C_{Me+X} = \frac{A_{Me+X}}{A_{Me}} C_{Me}$$

$$E_{отн} = \frac{|C_{Me} - C_{Me+X}|}{C_{Me}} \cdot 100$$

Для апробации экстракционно-спектрофотометрической методики использована сульфидная медно-никелевая руда Мурманской области с содержанием Cu – 0,197% г; Ni – 0,535% г; Co – 0,022% г. Для этого в тефлоновый стакан объемом 100,0 мл помещали точную навеску концентрата основной флотации (1,0005 г), добавляли 10,0 мл царской водки (2,50 мл  $HNO_3$  + 7,50 мл  $HCl$ ) и растворяли в микроволновой системе пробоподготовки СЕМ Mars 5 в течение одного часа. После чего содержимое стакана фильтровали через фильтр с синей лентой в мерную колбу на 100,0 мл, доводили содержимое колбы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Экстракционно-фотометрическое определение Co(II) в концентрате основной флотации проводили по вышеизложенной методике. Для этого 2,50 мл раствора после кислотного разложения нейтрализовали 15 % раствором КОН. Раствор фильтровали в мерную колбу на 25,0 мл через фильтр с красной лентой, так как при нейтрализации образовался осадок гидроксида железа(III). Далее добавляли 10,0 мл раствора аммиака с концентрацией 2,0 моль/л (для создания pH 11,4) и 0,50 мл спиртового раствора ГБСГ с концентрацией  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Во вторую мерную колбу на 25,0 мл аналогично добавляли перечисленные ингредиенты, а также вносили 1,0 мл

стандартного раствора сульфата  $\text{Co(II)}$  с концентрацией ( $T_{\text{Co}} = 20$  мкг/мл). Полученные растворы переносили из мерных колб в делительные воронки и экстрагировали в 5,0 мл хлороформа; измеряли оптическую плотность экстрактов при длине волны 570 нм на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,0 см на фоне хлороформа.

Зависимость комплексообразования ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в щелочной среде от pH раствора изучали методом «экстракция – реэкстракция». Полученные авторами в работе [10] значения констант кислотной диссоциации реагента ( $\text{pK}_{\text{a}1} = 7,93 \pm 0,34$ ;  $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,48 \pm 0,15$ ) доказывают, что ГБСГ является слабой двухосновной кислотой и комплексы образуются в щелочной среде. Поэтому для проведения спектрофотометрической реакции интервал pH создавали от 8,0 до 12,0 с целью получения анионоактивной формы реагента. Для этого в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,50 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора сульфата  $\text{Co(II)}$ , затем добавляли различные количества раствора гидроксида калия с концентрацией 0,1 моль/л, вносили 5,00 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л спиртового раствора ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Затем экстрагировали комплекс 5,0 мл хлороформа. После расслаивания проводили реэкстракцию 1 моль/л раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Содержание ионов  $\text{Co(II)}$  в водной фазе определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ацетатного буферного раствора (pH~5) и индикатора ксиленоловый оранжевый [17]. По полученным результатам титрования рассчитывали степень извлечения ионов  $\text{Co(II)}$  и определяли оптимальный интервал pH комплексообразования.

Определение времени экстракционного равновесия проводили аналогично выше приведенной методике при оптимальном значении pH раствора (оптимальное количество 0,1 моль/л КОН – 5,0 мл). Время экстракции составляло 1, 2 и 5 минут. Наибольшее значение степени извлечения ионов  $\text{Co(II)}$  соответствовало оптимальному времени экстракции.

Молярные соотношения в комплексе  $[\text{Co(II)}]:[\text{ГБСГ}]$  доказывали кондуктометрическим методом. В химический стакан вводили 5,00 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора сульфата  $\text{Co(II)}$ , 10,0 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида калия (pH = 12,05), 35,0 мл этилового спирта и 20,0 мл дистиллированной воды, создавая соотношение  $[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$ . Исследуемый раствор титровали  $1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствором ГБСГ в этаноле. По перегибам на кривой кондуктометрического титрования определяли возможные молярные соотношения.

Для изучения закономерностей проведения ионной флотации на первом этапе исследовали зависимость степени извлечения  $\text{Co(II)}$  ГБСГ в щелочной среде от времени. Для этого в мерную колбу вместимостью 50,0 мл помещали 5,00 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора сульфата  $\text{Co(II)}$ , затем добавляли 10,0 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида калия, вносили 10,00 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л спиртового раствора ГБСГ, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Малорастворимый комплекс количественно переносили в колонну для флотации. Время флотации составляло – 1, 2, 5 минут. Остаточное содержание ионов  $\text{Co(II)}$  в водной фазе определяли комплексометрическим титрованием в присутствии ацетатного буферного раствора (pH ~ 5) и индикатора ксиленоловый оранжевый. Наибольшее



значение степени извлечения ионов  $\text{Co(II)}$  соответствовало оптимальному времени флотационного равновесия.

Оптимальный диапазон pH растворов для флотационного извлечения ионов  $\text{Co(II)}$  ГБСГ изучили аналогично разработанной методике проведения реакции в щелочной среде.

Для изучения влияния количества реагента в колбу вместимостью 50,0 мл вносили 5,00 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора сульфата  $\text{Co(II)}$ , затем 10,0 мл 0,1 моль/л раствора гидроксида калия, добавляли переменное количество  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л спиртового раствора ГБСГ, создавая молярные соотношения  $[\text{Co(II)}]:[\text{ГБСГ}]$ , равные 1:0,5; 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Малорастворимый комплекс количественно переносили в колонну для флотации. Содержание ионов  $\text{Co(II)}$  в водной фазе определяли по вышеизложенной методике.

### Результаты и их обсуждение

Для разработки экстракционно-спектрофотометрической методики определения ионов кобальта (II) с ГБСГ в аммиачной среде зарегистрирован спектр поглощения полученного экстракта комплекса. В качестве оптимальной длины волны была выбрана 570 нм, так как в этой спектральной области отсутствует поглощение реагента и наблюдается высокая воспроизводимость значений оптической плотности (рис. 1).

По вышеизложенной методике найдены оптимальные условия комплексообразования – pH=11,4, время развития окраски 60 минут, оптимальное количество реагента – 0,50 мл [12], время экстракции – 5 минут.

В оптимальных условиях построен градуировочный график. Закон Бугера-Ламберта-Бера

выполняется в интервале от 0,1473 до 0,2947 мг  $\text{Co(II)}$  в 5,0 мл раствора (рис. 2). Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения составляет 1315.

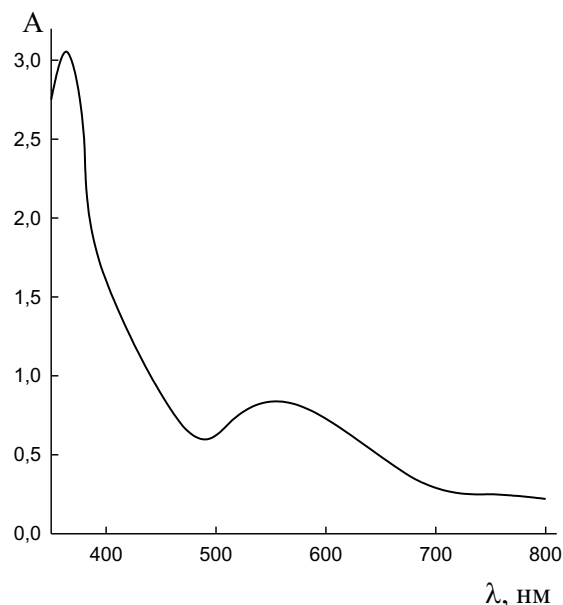


Рис. 1. Спектр поглощения комплексного соединения ГБСГ с  $\text{Co(II)}$  в аммиачной среде (экстракт):  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{Co(II)}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л ГБСГ;  $l = 1,0$  см

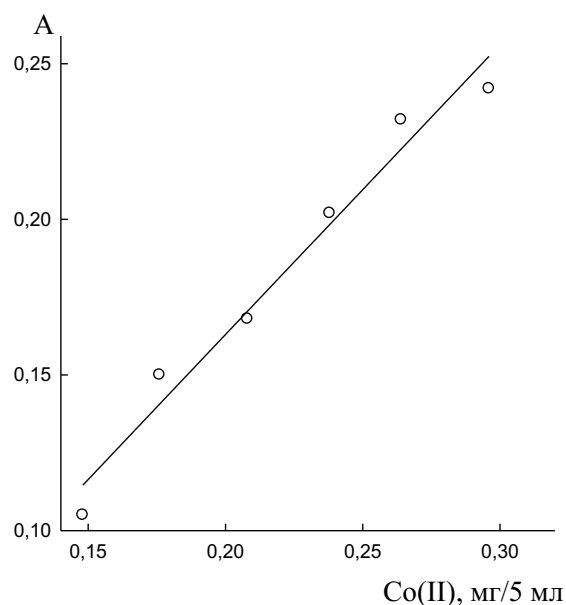


Рис. 2. Градуировочный график для экстракционно-спектрофотометрического определения  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в аммиачной среде:  
 $\lambda = 570$  нм; pH = 11,4;  $\tau = 60$  мин;  $l = 1,0$  см  
( $A = 0,9072 \cdot C_{\text{Co(II)}} - 0,0179$ ,  $R^2 = 0,9819$ )

Правильность и сходимость результатов спектрофотометрических измерений определены методом «введено–найдено» и представлены в табл.1.

Таблица 1

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

Введено Co(II), мг/5 мл	Найдено Co(II), мг/5 мл	S	E <sub>отн</sub> , %
0,2180	0,2186 ± 0,0061	0,004891	0,28

Удовлетворительные систематическая и случайная ошибки спектрофотометрического определения говорят о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов Co(II) в продуктах после флотационного обогащения.

Условная константа устойчивости исследуемого комплексного соединения рассчитана по

формуле 1 и составляет  $\beta_{MR.L.} = 1,163 \cdot 10^9$ . Константа устойчивости аммиачного комплекса ионов Co(II)  $\beta_{[Co(NH_3)_4]^{2+}} = 1,17 \cdot 10^5$  [19]. Это является доказательством достаточной устойчивости комплекса ГБСГ с ионами Co(II) по сравнению с исходным аммиачным комплексом Co(II) и подтверждает приоритетность протекания реакции комплексообразования Co(II) с исследуемым реагентом.

Влияние ионов цветных металлов на комплексообразование ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачных средах проводили по выше указанной методике (табл. 2). Наибольшее влияние на комплексообразование ГБСГ с ионами Co(II) в аммиачных средах оказывают ионы Cu(II), Zn(II) и Cd(II), в меньшей степени влияют Ni(II) и Ag(II) (табл. 2). Спектры поглощения комплексов ЦМ с ГБСГ представлены на рис. 3.

Таблица 2

Влияние ионов Ni(II) и Cu(II) на комплексообразование Co(II) с ГБСГ:

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

Влияние ионов Ni(II) ( $\lambda = 570 \text{ нм}$ ; $A_{Co} = 0,1700$ )				
$V_{Ni(II)}, \text{ мл}$	$A_{Co+Ni}$	$C_{Co+Ni}, \text{ моль/л}$	$E_{отн}, \%$	$[Co(II)]:[Ni(II)]$
2,0	0,1641	0,00077	3,75	1:1
1,0	0,1505	0,00071	11,25	2:1
Влияние ионов Cu(II) ( $\lambda = 570 \text{ нм}$ ; $A_{Co} = 0,1700$ )				
$V_{Cu(II)}, \text{ мл}$	$A_{Co+Cu}$	$C_{Co+Cu}, \text{ моль/л}$	$E_{отн}, \%$	$[Co(II)]:[Cu(II)]$
2,0	0,2944	0,0014	75	1:1
1,0	0,3193	0,0015	87,5	2:1
0,5	0,2865	0,0013	32,5	4:1
0,35	0,2895	0,0014	75	6:1
0,25	0,3112	0,0015	87,5	8:1
0,2	0,2954	0,0012	50	10:1

Разработанная методика экстракционно-спектрофотометрического определения ионов Co(II) апробирована на сульфидной медно-никелевой руде Мурманской области. Продукт флотационного обогащения (концентрат основной флотации) содержит достаточно небольшую концентрацию ионов Co(II), поэтому для

определения использовался метод добавок [16] (табл. 3).

Таблица 3

Содержание Co(II) в медно-никелевой руде

Длина волны, нм	$C_{теор},$ мкг/мл	$C_{практ},$ мкг/мл	$E_{отн.}, \%$
$\lambda = 570$	4,00	3,56	11,0

Представляло интерес исследовать реакцию комплексообразования ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в щелочных средах, так как в этом случае образуются трудно растворимые комплексные соединения, которые эффективно использовать в процессах ионной флотации. Продуктом реакции взаимодействия ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в щелочной среде является гидрофобный осадок светло-зелёного цвета.

По описанной выше методике найдены оптимальные условия комплексообразования: при молярном соотношении  $[\text{Co(II)}]:[\text{ГБСГ}] = 1:2$ ,  $\text{pH} = 12,05$  и времени экстракции 5 минут степень извлечения ионов  $\text{Co(II)}$  ГБСГ составляет 94%.

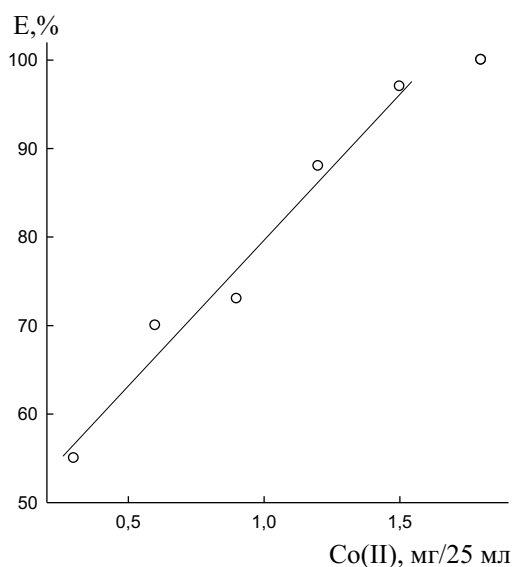


Рис. 3. Градуировочный график для определения  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в щелочной среде:  $\text{pH} = 12,05$ ; время экстракции – 5 мин  
( $E = 34,244C_{\text{Co(II)}} + 46,109$ ,  $R^2 = 0,9741$ )

В оптимальных условиях комплексообразования ГБСГ с ионами  $\text{Co(II)}$  в щелочной среде построен градуировочный график (рис. 3). График линеен в интервале от 0,2947 до 1,4733 мг  $\text{Co(II)}$  в 25 мл раствора.

Так как продуктом реакции ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в щелочной среде является гидрофобный

осадок, представляло интерес провести ионную флотацию в варианте «флотация осадков» [20]. Оптимальные условия для проведения ионной флотации изучали по вышеизложенной методике (рис. 4). При молярном соотношении  $[\text{Co(II)}]:[\text{ГБСГ}] = 1:2,5$ ,  $\text{pH} = 12,05$  и времени флотации 5 минут степень извлечения ионов  $\text{Co(II)}$  ГБСГ достигает 98%.

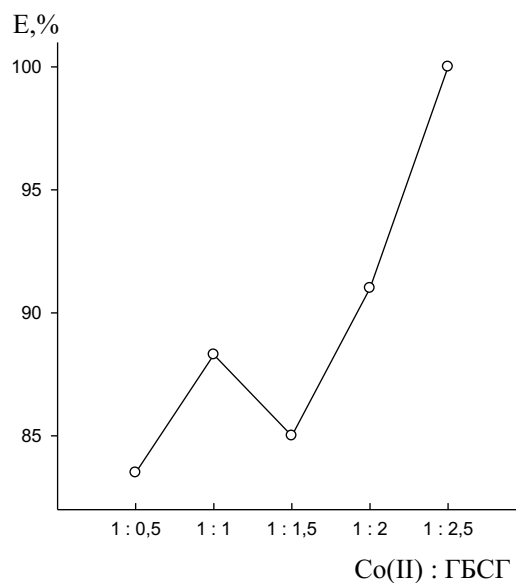


Рис. 4. Зависимость степени извлечения  $\text{Co(II)}$  от соотношения  $\text{Co(II)} : \text{ГБСГ}$  при  $\text{pH}=12,05$

### Заключение

1. Разработана экстракционно-спектрофотометрическая методика определения ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в аммиачной среде и апробирована на продукте (концентрат основной флотации) после флотационного обогащения (руда Мурманской области).

2. Разработана методика определения ионов  $\text{Co(II)}$  с ГБСГ в щелочной среде в варианте «экстракция–реэкстракция».

3. Определены оптимальные условия флотационного извлечения ионов  $\text{Co(II)}$  ГБСГ в щелочной среде и показана возможность использования реагента в качестве собирателя в ионной флотации.



Список источников

1. Травень В. Ф. Органическая химия. М.: БИНОМ, 2015. 550 с.
2. Неудачина Л.К., Лакиза Н. В. Физико-химические основы применения координационных соединений. Екатеринбург, 2014. 124 с. EDN: ZUZUYP
3. Liu D., Chen Z., Qin S., et al. Synthesis, characterization, and properties of four metal complexes with multidentate N-acyl-salicylhydrazide ligands // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2011. V. 637, № 10. P. 1401–1408. <https://doi.org/10.1002/zaac.201100092>
4. Ельчищева Ю.Б., Шалагинова П.А., Максимов А.С. Физико-химические и поверхностно-активные свойства N-тридеcanoил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина // Вода: химия и экология. 2019. № 7–9. С. 116–122. EDN: IYSCNI
5. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радусhev А.В., и др. Комплексообразование N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов в аммиачных средах // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 112–116. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13010042>
6. Кириевская В.О., Романова А.С., Чалова Ю.И., и др. Физико-химические и комплексообразующие свойства ацилсульфонилгидразинов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Т. 7, № 2. С. 92–101. EDN: WJZQBB
7. Васильев В.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., и др. Физико-химические свойства N-(2,2-диметилпропаноил)-N'-(п-толуолсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, № 3. С. 212–218. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2019-3-212-218>
8. Ельчищева Ю.Б., Уланова С.И., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-бензоил-N'-(фенилсульфонил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 107–116. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-107-116>
9. Elchishcheva Yu.B., Sorokina A.S., Pavlov P.T. Spectrophotometric Investigation of the Reaction of Cu(II) Ions with N-Benzoyl-N'-(phenylsulphonyl)hydrazine in Ammonia Media // Reviews and Advances in Chemistry. 2023. V. 13, № 3, P. 286–295. <https://doi.org/10.1134/S2634827623600160>
10. Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Физико-химические свойства N-(2-гидроксibenzoил)-N'-(п-тозил)гидразина // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, № 1. С. 71–81. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-1-71-81>
11. Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Разработка спектрофотометрической методики определения ионов Cu(II) с N-(2-гидроксibenzoил)-N'-(п-тозил)гидразином в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, № 2. С. 103–113. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-2-103-113>
12. Ельчищева Ю.Б., Лахтина Н.С., Павлов П.Т. Спектрофотометрическое определение ионов Co(II) с N-(2-гидроксibenzoил)-N'-(п-тозил)гидразином в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 2. С. 78–87. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-78-87>
13. Лахтина Н.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т. Исследование структуры комплексных соединений N-(2-гидроксibenzoил)-N'-(п-тозил)гидразина с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачной среде // Современные аспекты химии: материалы IX Молодежной школы-конференции. Пермь: ПГНИУ, 2022. С. 37–41. EDN: ONWBBZ

14. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: практическое руководство. М.: Бинوم. Лаборатория Знаний, 2007. 711 с EDN: QKBOKN
15. Chekanova L.G., Vaulina V.N., Elchischeva Yu.B., et al. The Selection of Reagents for Ionic Flotation of Non-Ferrous Metals in the Series of N-Acyl-N'-Mezylhydrazines // Bulletin of the University of Karaganda Chemistry. 2022. Vol. 108, № 4. P. 171–181. <https://doi.org/10.31489/2022Ch4/4-22-13>
16. Ельчищева Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа. Пермь, 2023. 188 с.
17. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
18. Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Харитонова А.В., и др. Производные гидразида неопентановой кислоты как реагенты для флотационного извлечения цветных металлов // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94, № 4. С. 461–471. <https://doi.org/10.31857/S0044461821040058>
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия. 1979. 480 с.
20. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация. М.: Недра. 1973. 384 с.

#### Информация об авторах

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

**Наталья Сергеевна Лахтина**, магистрант, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), [natalakhtina@gmail.com](mailto:natalakhtina@gmail.com).

**Петр Тимофеевич Павлов**, кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15), [pavlovpt@mail.ru](mailto:pavlovpt@mail.ru).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 11 декабря 2024 г.; принята к публикации 25 декабря 2024 г.*

#### References

1. Traven, V.F. (2015) *Organic chemistry*, Binom, Moscow (In Russian).
2. Neudachina, L.K. and Lakiza, N.V. (2014) *Physico-chemical bases of the use of coordination compounds*, Ural University, Yekaterinburg. (In Russian)
3. Liu, D., Chen, Z., Qin, S., Huang, W., Jiang, L. and Liang, F. (2011) Synthesis, characterization, and properties of four metal complexes with multidentate N-acyl-salicylhydrazide ligands, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 637, no. 10, pp. 1401–1408.
4. Yelchishcheva, Yu.B., Shalaginova, P.A. and Maksimov, A.S. (2019) Physico-chemical and surface-active properties of N-tridecanoyl-N'-(2-naphthylsulfonyl)hydrazine, *Water: Chemistry and Ecology*, no. 7–9, pp. 116–122. (In Russian)

5. Chekanova, L.G., Voronkova, O.A., Koroshdev, A.V., Pavlov, P.T. and Baigacheva, E.V. (2013) Complexation of N-acyl-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazines with non-ferrous metal ions in ammonia media, *Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 112–116. (in Russian)
6. Kirievskaya, V.O., Romanova, A.S., Chalova, Yu.I., Yelchishcheva, Yu.B. and Pavlov, P.T. (2016) Physico-chemical and complexing properties of acylsulfonylhydrazines, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 92–101. (In Russian)
7. Vasiliev, V.S., Yelchishcheva, Yu.B., Pavlov, P.T. and Chekanova, L.G. (2019) Physico-chemical properties of N-(2,2-dimethylpropanoyl)-N'-(p-toluenesulfonyl)hydrazine, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 212–218. (In Russian)
8. Yelchishcheva, Yu.B., Ulanova, S.I. and Pavlov, P.T. (2022) Physico-chemical properties of N-benzoyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 107–116. (In Russian)
9. Elchishcheva, Yu.B., Sorokina, A.S., and Pavlov, P.T. (2023), Spectrophotometric Investigation of the Reaction of Cu(II) Ions with N-Benzoyl-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine in Ammonium Media, *Reviews and Advances in Chemistry*, vol. 13, no. 3, P. 286–295. (In Russian)
10. Yelchishcheva, Yu.B., Gorbunova, K.S. and Pavlov, P.T. (2021) Physico-chemical properties of N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 71–81.
11. Yelchishcheva, Yu.B., Gorbunova, K.S. and Pavlov, P.T. (2021) Development of a spectrophotometric technique for the determination of Cu(II) C N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl) ionshydrazine in ammonia media, *Bulletin of the Perm University. Chemistry*, vol. 11, no. 2, pp. 103–113. (In Russian)
12. Yelchishcheva, Yu.B., Lakhtina, N.S. and Pavlov, P.T. (2022) Spectrophotometric determination of Co(II) c N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl) ionshydrazine in ammonia media, *Bulletin of the Perm University Chemistry*, vol. 12, no. 2, pp. 78–87. (In Russian)
13. Lakhtina, N.S., Yelchishcheva, Yu.B. and Pavlov P.T. (2022) Investigation of the structure of complex compounds N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(p-tosyl)hydrazine with Cu(II) and Co(II) ions in an ammonia medium. In Modern aspects of chemistry: proceedings of the IX Youth School-conference, Perm, pp. 37–41. (In Russian)
14. Marchenko, Z. and Baltsezhak, M. (2007) *Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis: a practical guide*, Binom, Moscow. (In Russian)
15. Chekanova, L.G., Vaulina, V.N., Elchischeva, Yu.B., Bardina, E.S. and Pavlov, P.T. (2022) The Selection of Reagents for Ionic Flotation of Non-Ferrous Metals in the Series of N-Acyl-N'-Mezylhydrazines. *Bulletin of the University of Karaganda Chemistry*, vol. 108, no. 4, pp. 171–181.
16. Yelchishcheva, Yu.B. (2023) *Spectrophotometric methods of analysis*, Perm State University, Perm. (In Russian).
17. Schwarzenbach, T. and Flaschka G. (1970) Complexometric titration, Khimiya, Moscow. (In Russian)
18. Chekanova, L.G., Yelchishcheva, Yu.B., Kharitonova, A.V., Pavlov, P.T., Zabolotnykh, S.A. and Chernova, G.V. (2021) Derivatives of neopentanic acid hydrazide as reagents for flotation extraction of non-ferrous metals, *Journal of Applied Chemistry*, vol. 94, no. 4, pp. 461–471.
19. Lurie Yu.Yu. (1979) *Handbook of analytical chemistry*, Khimiya, Moscow. (In Russian)
20. Glembotsky, V.A. and Klassen, V.I. (1973) *Flotation*, Nedra, Moscow. (In Russian)



#### **Information about the authors**

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

**Natalya S. Lakhtina**, Student, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University (15, Bukirev st., Perm, Russia, 614068), natalakhtina@gmail.com.

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

#### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 11 December 2024; accepted 25 December 2024*

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-17-32>

## Tungsten (VI) Complexes with 2-Hydroxy-5-chlorothiophenol in the Presence of Aminophenols and Their Application

Ali Z. Zalov<sup>1</sup>, Elman G. Shirinov<sup>2</sup>, Parvana S. Safarova<sup>2</sup><sup>1</sup>Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan<sup>2</sup>Mingachevir State University, Mingachevir, Azerbaijan

**Abstract.** In the present paper, we report results from liquid-liquid extraction-spectrophotometric experiments on two different systems, each of which containing tungsten (VI), a 2-hydroxy-5-chlorothiophenol (H<sub>2</sub>L), and 2-(N,N-dimethylaminomethyl)-4-chlorophenol (AP<sub>1</sub>) or 2-(N,N-dimethylaminomethyl)-4-bromophenol (AP<sub>2</sub>). In the complex formation with H<sub>2</sub>L, tungsten (VI) is reduced to tungsten (V) by the reagent itself. This fact was also confirmed by ESR spectrometry. Extraction of mixed ligand complexes is maximal at pH 4,1–5,2. The absorption maxima of the mixed-ligand complex (MLC) W(V)–L–AP<sup>1,2</sup> lie in the range of 476–480 nm. Molar coefficients of absorption make (2,0–2,8)·10<sup>4</sup>. The optimum amount of AP for the maximum binding of the anionic hydroxyl thiophenolate complex of tungsten [W(V)–L] into an ionic associate was determined by varying the quantity of AP added. For the formation of MLC W(V)–L–AP<sup>1,2</sup>, the concentration of 1,2·10<sup>–3</sup> mol/l of H<sub>2</sub>L and 2,0·10<sup>–3</sup> mol/l of AP<sup>1,2</sup> in the solution is required. MLC of W(V)–L–AP<sup>1,2</sup> were stable in aqueous and organic solvents and did not decompose for three days, and after extraction, more than a month. The maximum absorbance is reached within 5–8 minutes. Beer's law is obeyed over the concentration range 0,10–18 µg W(V)/ml. The method is free from common interferences. The proposed method were applied to the determination of tungsten in steel and samples of soil.

**Keywords:** tungsten, 2-hydroxy-5-chlorothiophenol, aminophenols, ligand, chloroform

**For citation:** Zalov, A.Z., Shirinov, E.G. and Safarova, P.S. (2025) Tungsten (VI) Complexes with 2-Hydroxy-5-chlorothiophenol in the Presence of Aminophenols and Their Application, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 17–32. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-17-32>

Научная статья

УДК 543.48

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-17-32>

## Комплексы вольфрама (VI) с 2-гидроксн-5-хлортиофенолом в присутствии аминифенолов и их применение

Али Зал оглы Залов<sup>1</sup>, Эльман Гияс оглы Ширинов<sup>2</sup>, Парвана Сняхпар кызы Сафарова<sup>1</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, Азербайджан<sup>2</sup>Мингячевирский государственный университет, Мингячевир, Азербайджан

**Аннотация.** В статье сообщается о результатах экспериментов по экстракционно-спектрофотометрическому анализу двух систем системах, содержащих вольфрам (VI), 2-гидроксн-5-хлортиофенол (H<sub>2</sub>L) и 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (AP<sup>1</sup>) или 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (AP<sup>2</sup>). При комплексообразовании с H<sub>2</sub>L вольфрам (VI) восстанавливается до вольфрама (V) самим реагентом. Этот факт подтвержден методом ЭПР-спектрометрии. Экстракция смешанно-лигандных комплексов максимальна при pH 4,1–5,2. Максимумы поглощения смешанно-лигандного комплекса W(V)–L–AP<sup>1,2</sup> лежат в диапазоне 476–480 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют (2,0–2,8)·10<sup>4</sup>. Оптимальное количество AP для максимального связывания анионного гидроксильного тиофенолятного комплекса вольфрама [W(V)–L] в ионный ассоциат определялось путем варьирования количества добавленного AP. Для образования комплекса W(V)–L–AP<sup>1,2</sup> требуется концентрация 1,2·10<sup>–3</sup> моль/л H<sub>2</sub>L и 2,0·10<sup>–3</sup> моль/л AP<sup>1,2</sup> в растворе. Комплексные соединения W(V)–L–AP<sup>1,2</sup> стабильны в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – более месяца. Максимальное поглощение достигается в течение 5–8 мин. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 0,10–18 мкг W(V)/мл. Метод свободен от общих помех. Предложенный метод был применен для определения вольфрама в стали и образцах почвы.

**Ключевые слова:** вольфрам, 2-гидроксн-5-хлортиофенол, аминифенолы, лиганд, хлороформ

**Для цитирования:** Залов А.З., Ширинов Э.Г., Сафарова П.С. Комплексы вольфрама (VI) с 2-гидроксн-5-хлортиофенолом в присутствии аминифенолов и их применение // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т. 15, № 1. С. 17–32. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-17-32>



Determination of trace metal ions is very important in the context of environmental protection, food and agricultural chemistry and high purity materials, and also for monitoring environmental pollution. Several sensitive methods have been developed for the determination of metal ions. Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) has been widely used for the determination of trace metal ions because of the relatively simple and inexpensive equipment required. However, direct determination of metal ions at trace levels by FAAS is limited due to their low concentrations and matrix interferences [1]. Preconcentration and separation methods have been routinely used to eliminate matrix effects and cope with low metal levels [2].

Currently, the widely used techniques for preconcentration and separation of trace metals include liquid-liquid extraction [3, 4], ion-exchange [5, 6], coprecipitation [7–8], solid-phase extraction [10–15], flotation [16], electrochemical deposition [17], and cloud point extraction [18].

Spectrophotometric methods [19–23] are among the most precise instrumental methods of analysis for the determination of elements in trace amounts. These methods are remarkable for their versatility, sensitivity and precision. In these methods, a very extensive range of concentrations may be covered for the trace analysis of the elements.

The direct determination of tungsten in various matrices such as geological samples, steels, natural waters, etc. has presented some problems, due to the low tungsten content and large concentration of accompanying elements. Many preconcentration and separation methods have been used for the determination of tungsten at low concentrations, such as liquid-liquid extraction [19, 20], adsorption [21] and ion exchange [22, 23].

There are various spectrophotometric methods which suffer from low sensitivity, non-selectivity and complexity in the procedures for the determination of tungsten in trace amounts using thiocyanate, vanadophosphoric acid as ligands [24]. Many organic reagents have been used as analytical reagents for spectrophotometric determination of tungsten but most of these are not suitable for routine analysis of the metal ion due to one or more of the above drawbacks [19, 21, 24].

This prompted us to search for new and more advanced methods and accordingly we synthesized a very effective reagent 2-hydroxy-5-chlorothiophenol ( $H_2L$ ), which was used as a complexing agent for spectrophotometric determination of metal ions in order to meet the above requirements [25–35].

In the present paper, we report results from liquid-liquid extraction-spectrophotometric experiments on 2 different systems, each of which containing W(VI), a  $H_2L$  and an aminophenols ( $AP^{1,2}$ ) (as aminophenole 2-(N,N-dimethyl-aminomethyl)-4-chlorophenol ( $AP^1$ ) and 2-(N,N-dimethyl-aminomethyl)-4-bromophenol ( $AP^2$ ) were used).

The procedure has been applied satisfactorily to the determination of tungsten in soils and plants samples.

## Experimental

**Reagents and solutions.** A standard stock solution (100 mL) of tungsten (VI) containing 1 mg mL<sup>-1</sup> of the metal ion is prepared by dissolving an accurately weighed amount (0,179 g) of sodium tungstate in distilled water. The concentration of the tungsten solution was adjusted gravimetrically by sedimenting tungsten in the form of  $H_2WO_4$  and weighing  $WO_3$  [21, 24]. Lower concentrations at  $\mu\text{g/mL}$  (10, 20, 50 and 100) level are prepared by suitable dilution there from.

Chloroform was purified by washing with conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and shaking with distilled water followed by washing with a 5% solution of NaOH. Chloroform is used for extraction of  $\text{W(VI)}\text{-L-AP}^{1,2}$  complex.  $\text{H}_2\text{L}$  is prepared by reported methods [36] as follows.

An optimum acidity was created by means of 0,01 mol/l HCl or an ammonium acetate buffer solution.

**Instrumentation.** The optical density of the extract was measured on a KFK-2 and SF-26 with a cuvette thickness of 0,5 and 1,0 cm, respectively. The pH of the solution was measured on an I-120.2 device. IR spectra were recorded on a Bruker spectrophotometer. L was analyzed on a Shimadzu LC-10AD liquid chromatograph and a PE SCIEX API 150EX mass spectrometer. The purity of the compounds obtained was controlled by TLC.

**Procedure.** Portions of a working tungsten solution, 0,1 to 0,8 ml with an increment of 0,1 ml, 1,0–2,0 ml of 0,01 mol/l HCl, and 0,3–0,5 ml of a 0,01 mol/l  $\text{H}_2\text{L}$  solution were placed in calibrated test tubes with ground stoppers. The mixture was stirred thoroughly for 5 min to reduce tungsten, and 2,0–3,0 ml of a 0,01 mol/l solution of  $\text{AP}^{1,2}$  was added. The volume of the organic phase was adjusted to 5 ml with chloroform, and the volume of the aqueous phase was brought to 20 ml with distilled water. After the formation of the hydroxythiophenolate complex of tungsten, it was extracted, and the absorbance of extracts was measured by a KFK-2 photoelectrocolorimeter at 490 nm.

**2-hydroxy-5-chlorothiophenol [36].** Yield 89 %. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1580 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2570 (SH), 3460 (OH).  $^1\text{H}$  NMR spectrum ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm: 5,70 (s,  $1\text{H}_{\text{OH}}$ ), 3,40 (s,  $1\text{H}_{\text{SH}}$ ), d.d. 7,05 (s,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 6,25 m (s,  $2\text{H}_{\text{Ar}}$ ). Found, %: C 43,79; H 3,64; O 9,17; S 19,15; Cl 22,08.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OSCl}$ . Calculated, %:

C 44,85; H 3,11; O 9,97; S 19,94; Cl 22,12. UV spectrum ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ , nm: 283.

**General procedure for the synthesis of complexes 1 and 2.**  $\text{W(V)}$  complexes were obtained by the exchange reaction between tungsten (V) salt L and  $\text{AP}^{1,2}$ . For this purpose, the prepared solution of L and  $\text{Am}^{1,2}$  in ethanol was added to 10 ml of an ethanol solution of the salt  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,145 g, 672  $\mu\text{mol}$ ). The solution was stirred at  $60^\circ\text{C}$  for 25 min. After 1 day, dark red crystals began to precipitate. The crystals were filtered, washed with ethanol and dried in a desiccator under vacuum to constant weight. The yields were 0,029 g for 1 and 0,034 g for 2.

**Extractant selection.** For the extraction of complexes, we used  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , *iso*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , *iso*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  and their mixes. Extractability of complexes was estimated in coefficient of distribution ( $D$ ) and extent of extraction ( $R\%$ ) [20, 21]:

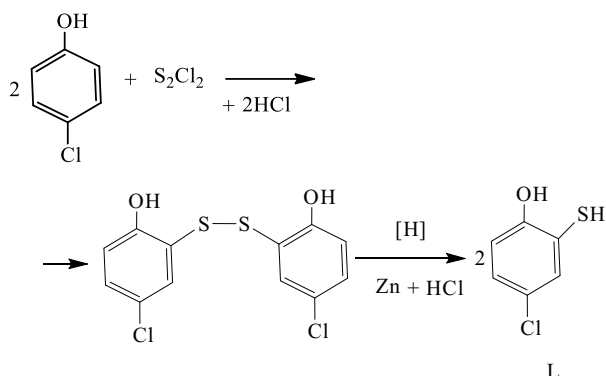
$$D = \frac{[W]_{\text{org}}}{[W]_{\text{aq}}} \quad (1)$$

$$R = \frac{100 \times D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \quad (2)$$

Chloroform, dichloroethane and chlorobenzene appeared to be the best extractants. Fast division of layers and the maximum value of molar coefficient of absorption were received at extraction of complexes by chloroform. After a single extraction with chloroform about 97,8–98,4% of tungsten was extracted as an ion associate. Further researches were conducted with chloroform. The concentration of tungsten in the organic phase was determined with dithiol [19] by photometric measurements after back extraction, while in the aqueous phase it was determined by the difference.

## Results and discussion

The synthesis of 2-hydroxy-5-chlorothiophenol is based on the decomposition of phenol disulfide by reduction:

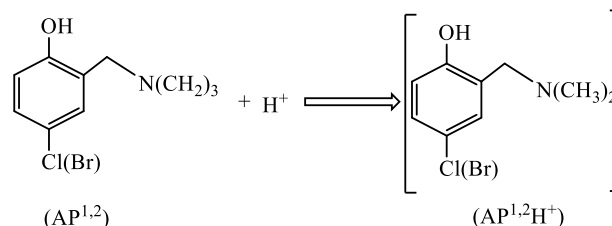


2-Hydroxy-5-chlorothiophenol as a dibasic ( $H_2L$ ) weak acid, depending on the pH of the environment, can be in molecular ( $H_2L$ ) and anionic forms ( $HL^-$ ,  $L^{2-}$ ):  $pK_1 = 5,10$ ;  $pK_2 = 10,6$  and the pH of the existence of the neutral form is 0,4–3,5 ( $\lambda = 283$  nm).

**Studies on the oxidation state of tungsten.** In acidic medium,  $H_2L$  exhibit reducing properties [29, 37, 38]. Hence, in the complex formation with  $H_2L$ , W (VI) is reduced to W (V) by the reagent itself. This fact was confirmed by ESR spectrometry [37].

**Determination of the charge sign of the complexes.** The present study is concerned with the investigation of W (V) interaction with  $H_2L$ , resulting in the formation of colored complexes insoluble in nonpolar solvents. To determine the sign of the complex charge, ion exchange chromatography was used: AV-17 anion exchanger in chloroform absorbs a part of solution; the chromatographic column is colored in orange, and tungsten is not detected in the filtrate. The anion complex is extracted in the presence of a hydrophobic amine, wherein the complex stability increases, and the color becomes more saturated. To neutralize the

charge of the anion complex, aminophenol is used as a hydrophobic amine, which transforms into a aminophenol ion in acidic medium that is:



**Influence of aqueous phase pH.** The study of the dependence of complexation on pH showed that the yield of W(V)-L-AP<sup>1,2</sup> is maximum at pH 4.1-5.2. The optimum acidity range for the W(V)-L-AP<sub>1</sub> (1) and W(V)-L-AP<sub>2</sub> (2) complexes is at  $pH_{opt.}$  4.3-5.2 ( $pH_{form.}$  2.2-6.9) and  $pH_{opt.}$  4.1-5.0 ( $pH_{form.}$  2.0-6.8), respectively (Fig. 1, Table 1).

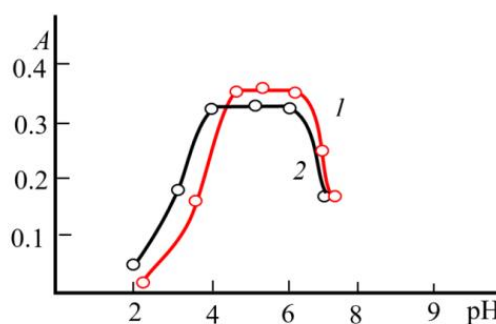


Fig. 1. Influence of aqueous phase pH= 1 (1), 2 (2):  
 $C_{W(V)} = 1,09 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $C_L = 1,2 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  
 $C_{AP} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/l, KFK-2,  $l = 0,5$  cm

**Absorption spectra.** Tungsten complexes 1 and 2 have maximum absorption at 480 nm and 476 nm, respectively (Fig. 2). While ligand L has maximum absorption at 283 nm. Bathochromic shifts are calculated by the formula  $\Delta = \lambda_{W(V)-L} - \lambda_L$  and are 197 nm for 1 and 193 nm for 2. Contrast of reactions was high i.e. initial reagents are colourless while complexes are intensively painted. The molar absorption coefficients are  $\epsilon_{480} = 2,0 \cdot 10^4$  for 1 and  $\epsilon_{476} = 2,8 \cdot 10^4$  for 2.

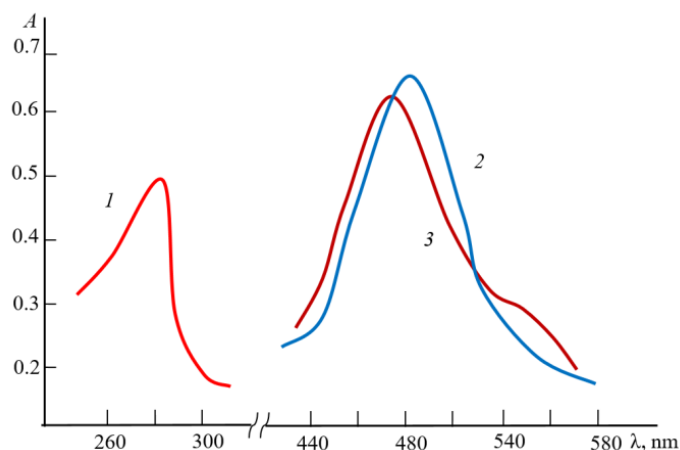


Fig. 2. Electronic spectra of the ligand and W(V)-L-AP<sup>1,2</sup> complexes: (1) L, (2) 1, (3) 2.

$$C_{W(V)} = 1.09 \times 10^{-5} \text{M}, C_L = 1.2 \times 10^{-3} \text{M}, C_{AP} = 2.0 \times 10^{-3} \text{M}, \text{SF-26.}$$

**Reagent concentration and holding time.** The effect of L concentration on the completeness of complexation was studied at an optimal pH value and a constant concentration of tungsten and AP<sup>1,2</sup>. The optimal amount of AP<sup>1,2</sup> for maximum binding of the anionic hydroxyl thiophenolate complex of tungsten [W(V)-L] in the mixed ligand complex (MLC) was determined by varying the amount of added AP<sup>1,2</sup>. The formation of MLC W(V)-L-AP<sup>1,2</sup> requires a concentration of  $1,2 \cdot 10^{-3}$  mol/l H<sub>2</sub>L and  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/l AP<sup>1,2</sup> in solution. MLC W(V)-L-AP<sup>1,2</sup> were stable in aqueous and organic solvents and did not decompose for three days, and after extraction – for more than a month. Maximum absorption was achieved within 5–8 minutes. Phase volume ratios of 5:5 – 115:5 did not affect the recovery. This allows for simultaneous concentration and extraction-spectrophotometric determination of W(V).

Compliance with the fundamental law of light absorption is achieved at  $C_{W(V)} = 0,10\text{--}18$  μg/ml (Fig. 3). The equations of calibration graphs were calculated:  $y = 0,273x + 0,041$  (for the complex 1) and  $y = 0,291x + 0,048$  (for the complex 2), respectively. Some analytical characteristics of W(V)-L-AP<sup>1,2</sup> complexes are given in Table 1.

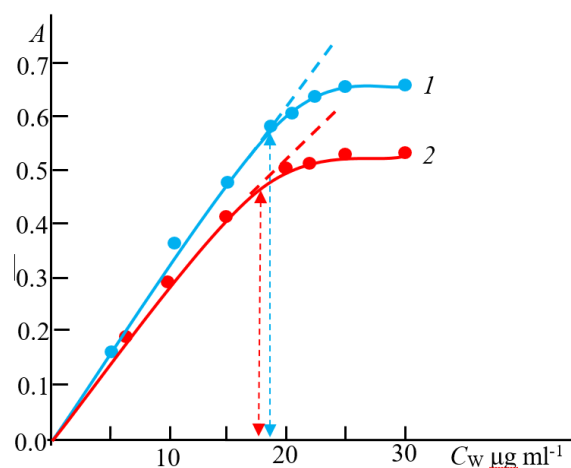


Fig.3. Calibration graph: (1) 1, (2) 2.

**Stoichiometry of the complexes and the mechanism of complexation.** The stoichiometry ( $W^{5+} : L : AP^{1,2} = 1:2:2$ ) of the complexes was determined using the equilibrium shift and Asmus straight line methods [39].

When forming complexes, the coordinating ion is the  $W^{5+}$ . The number of protons displaced from one H<sub>2</sub>L molecule is 1.  $[WOCIL_2](AP^{1,2}H)_2$  does not polymerize in chloroform ( $\gamma = 0,95\text{--}1,09$ ).

The stability constant determined by crossed lines method. The stability constant of the complexes at room temperature was calculated: it turned out to be equal to  $\lg \beta = 11,97$  (for complex 1) and  $\lg \beta = 11,25$  (for complex 2). The IR



spectra of the complexes  $[\text{WOCIL}_2](\text{AP}_1\text{H})_2$ , in the field of  $780\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ , there is an intensive strip of absorption caused by valent vibration of group  $[\text{O}=\text{W}-\text{Cl}]^{2+}$  [29]. The disappearance of a distinct strip at  $2580\text{ cm}^{-1}$ , observed in ranges  $\text{H}_2\text{L}$  and shows that sulfhydryl groups participates in formation of a complex. Observed reduction of intensity of a strip of absorption in area of  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ , with a maximum at  $3455\text{ cm}^{-1}$ , emergence of a wide strip in area  $3050\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$  shows that the hydroxyl group takes part in formation of coordination communication in the ionized state. Detec-

tion of strips of absorption at  $2385\text{ cm}^{-1}$  indicates availability of the protonated  $\text{AP}^1$  [40].

In a highly acidic medium, there are various cationic forms of W (V) in the solution, with dominating  $\text{WO}^{3+}$  ion. In hydrochloric acid solutions, this ion can react with  $\text{Cl}^-$  to form complexes and  $\text{WOCl}^{2+}$ , similarly to molybdenum [37]. The number of protons replaced by tungsten in one  $\text{H}_2\text{L}$  molecule appeared to be two. Given the found component ratio in the complex and an ionic state of tungsten, it was assumed that upon complexation, the following reactions proceed:

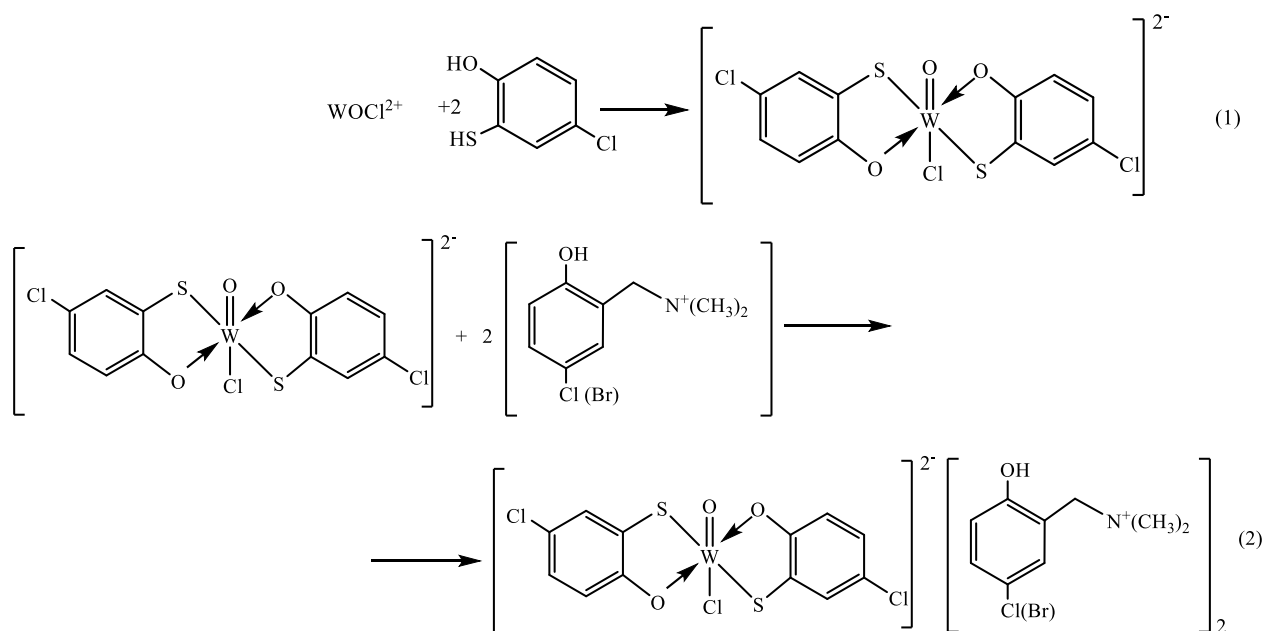
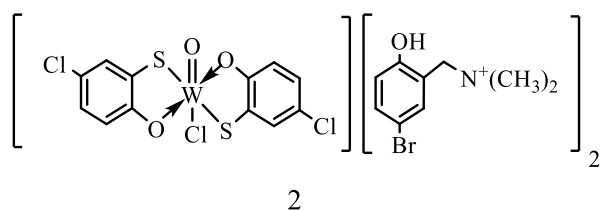
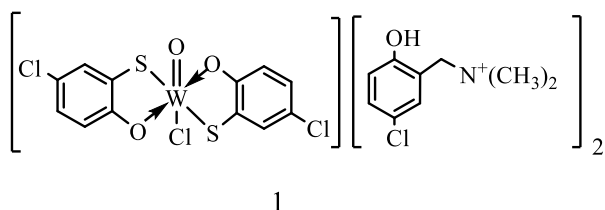


Table 1.

Analytical characteristics of  $[\text{WOCIL}_2](\text{AP}^{1,2}\text{H})_2$  complexes

Parameter		1	2
pH	Formation	2,2–6,9	2,0–6,8
	Optim.	4,3–5,2	4,1–5,0
R, %		98,4	97,8
$\lambda$ , nm		480	476
$\varepsilon \cdot 10^{-4}$		2,4	2,3
$\gamma$		1,05	1,06
$\lg K_{\text{eq}}$		9,82	10,17
$\lg K_{\text{ex}}$		13,78	14,12
$\lg \beta$		11,97	11,25
Beer's law execution interval, $\mu\text{g}/5\text{ ml}$		0,5–90	0,5–85
$y=ax+b$		$0,273x + 0,041$	$0,291x + 0,048$
Sandell's sensitivity, $\mu\text{g cm}^{-2}$		0,0033	0,0034
Limit of detection, $\text{ng ml}^{-1}$		11	12
Limit of quantification, $\text{ng ml}^{-1}$		36	40
Correlation coefficient		0,9987	0,9974

From Eqs (1) and (2), one can judge the reaction mechanism: W (VI) is reduced by H<sub>2</sub>L in a HCl medium to W (V), and the latter in the form of a chloride complex cation interacts with excess H<sub>2</sub>L. The resulting anionic complex [WOCIL<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> is reacted with AP, which the acidic solution is in the protonated state (APH<sup>+</sup>). The composition of the complexes can be represented by the formula [WOCIL<sub>2</sub>](AP<sup>1,2</sup>H)<sub>2</sub>:



Thermogravimetric study of [WOCIL<sub>2</sub>](AP<sup>1,2</sup>H)<sub>2</sub> complexes showed that thermal decomposition of the complex occurs in three stages: at 60–120°C water evaporates (weight loss 3,75% for 1, 3,16 for 2), at 340–390°C Am decomposes (weight loss 38,66% for 2, 39,43), and at 490–510°C – L (weight loss 33,04% for 1, 39,03 for 2). The final product of thermolysis of the complex is WO<sub>3</sub>.

**Extraction and equilibrium constants.** The complexation reaction can be predicted as follows:  
 $W^{5+} + 2H_2L + 2APH^+ \rightleftharpoons [WL_2](APH)_2 + 2H^+$  (3)  
 Equilibrium constant (K<sub>eq</sub>) of the reaction:

$$K_{eq} = \frac{\{[WL_2](APH)_2[H^+]^2\}_{org}}{\{[W^{5+}]\}_{aq}\{[HL]^2\}_{aq}\{[APH^+]^2\}_{aq}}, \quad (4)$$

$$K_{eq} = \frac{\{[WL_2](APH)_2[H^+]^2\}_{org}}{\{[W^{5+}]\}_{aq}\{[HL]^2\}_{aq}} = \lg \frac{A_x}{A_o - A_x}, \quad (5)$$

$$K_{eq} = \frac{D}{[APH^+]^2}, \quad (6)$$

where, A<sub>x</sub> – is the optical density for a given experiment; A<sub>o</sub> – is the optical density for complete binding of the cobalt ion into a complex.

Taking the logarithm of equation (6), we obtain

$$\lg K_{eq} = \lg D - 2\lg[APH^+] \quad (7)$$

The value of the extraction constant (K<sub>ex</sub>) can be calculated from equation (8):

$$K_{ex} = \frac{\{[WL_2](APH)_2\}_{org}}{\{[W^{5+}]\}_{org}\{[HL]^2\}_{org}\{[APH^+]^2\}_{org}} = \frac{D}{\{[HL]^2\}_{org}\{[APH^+]^2\}_{org}} \quad (8)$$

$$K_{ex} = \frac{D}{\{[HL]^2\}_{org}\{[APH^+]^2\}_{org}} \quad (9)$$

Taking the logarithm of expression (9), we obtain

$$\lg K_{ex} = \lg D - 2\lg[HL] - 2\lg[APH] \quad (10)$$

The values of K<sub>eq</sub> and K<sub>ex</sub>, calculated using formulas (7) and (10), respectively, are given in Table 1.

**Influence of foreign ions.** It is determined that large amounts of alkali, alkaline earths, and rare earth metals and fluorides, chlorides, and sulfates do not interfere with the determination of tungsten. The interfering effect of Fe (III) was eliminated by introducing a 20% solution of SnCl<sub>2</sub> before the addition of the reagent; the effect of Ti (IV) was removed by adding ascorbic acid, and Cu (II), by thiourea. Mo (VI) in acidic medium is reduced with H<sub>2</sub>L to Mo (V), which is masked by the addition of EDTA. Because tungsten forms a complex in a more acidic medium than vanadium, tungsten can be determined the presence of large amounts (50 µg) of vanadium.

The proposed method compares favourably with the existing ones (Table 2) and offers the advantages of better simplicity, rapidity, sensitivity and selectivity [19–24].

Table 2.

Comparative characteristics of tungsten determination methods

Reagents	pH	$\lambda$ , nm	$\varepsilon$ , $10^{-4}$	Reference
Toluene-3,4-dithiol	1,5–2,0	640	1,92	19,24
8-Mercaptoquinoline	0,5–3,0	412	0,367	19,24
8-Hydroxyquinoline	4,4	363	0,64	19,24
KSCN	10 mol/l HCl	405	1,51	19,24
CHPB*	0,49–1,39	420	3,125	23
HPMPPB*	1,0	430	2,2	20
H <sub>2</sub> L -AP <sub>1</sub>	4,3–5,2	480	2,8	This work
H <sub>2</sub> L -AP <sub>2</sub>	4,1–5,0	476	2,4	This work

\*CHPB – 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran, HPMPPB – 3-hydroxy-2-[1'-phenyl-3'-(p-methyl-phenyl)-4'-pyrazolyl]-4-oxo-4H-1-benzopyran.

### Analytical applications

**Determination of tungsten in steels.** 0,1 g weighed sample of steel [composition steel EU-45, %: 0,24 C, 0,60 Mn, 0,03 Si, 3,30 Cr, 0,50 Ni, 0,50 W, 0,50 Mo, 0,30 V, and the rest of Fe] was dissolved under heating in 4 ml of freshly prepared mixture of HCl and HNO<sub>3</sub> (3: 1) in the presence of a few drops of HF. After dissolution, 0,5 ml of HCOOH is added, and the mixture is heated until the decomposition of HNO<sub>3</sub> occurs. After cooling, the mixture is transferred to a 50 ml volumetric flask and diluted up to the mark with water. An aliquot portion of the resulting solution is transferred to a separatory funnel; 3,0 mL of 0,01 mol/l

HCl and 0,3–0,5 ml of a 0,01 mol/l H<sub>2</sub>L solution were added, and, after thorough mixing, 2,0–3,0 ml of a 0,01 mol/l AP<sup>1,2</sup> solution was added. The volume of the organic phase was adjusted to 5 ml with chloroform, and the volume of the aqueous phase was brought to 20 ml with distilled water. The mixture is shaken for 5–8 min. After layering of the phases, the absorbance of extracts is measured using a KFK-2 photocolormeter at 490 nm in cuvettes of 0,5 cm in thickness. The tungsten concentration is found from the calibration curve. The results of the determination of tungsten in steel demonstrate the reliability of the proposed procedure (Table 3).

Table 3.

Tungsten content in steel and samples soil determined by different methods ( $n=5$ ,  $P=95\%$ )

Analyzed object	Method	Found in sample, %	$\bar{X} \pm \frac{t_P \cdot S}{\sqrt{n}}$	S <sub>r</sub>
Tungsten content in steel (EU-45: 0,50 % W)	Toluene-3,4-dithiol	0,50	0,50 $\pm$ 0,138	0,022
	8-Mercaptoquinoline	0,52	0,52 $\pm$ 0,119	0,025
	8-Hydroxyquinoline	0,49	0,49 $\pm$ 0,210	0,017
	H <sub>2</sub> L-AP <sub>1</sub>	0,51	0,51 $\pm$ 0,112	0,019
	H <sub>2</sub> L-AP <sub>2</sub>	0,48	0,48 $\pm$ 0,110	0,012
Tungsten content in soil ( $X \cdot 10^4$ , %)	Toluene-3,4-dithiol	4,65	(4,65 $\cdot 10^4$ ) $\pm$ 0,064	0,039
	8-Mercaptoquinoline	4,53	(4,53 $\cdot 10^4$ ) $\pm$ 0,057	0,033
	8-Hydroxyquinoline	4,92	(4,92 $\cdot 10^4$ ) $\pm$ 0,038	0,024
	H <sub>2</sub> L-AP <sub>1</sub>	4,85	(4,85 $\cdot 10^4$ ) $\pm$ 0,026	0,026
	H <sub>2</sub> L-AP <sub>2</sub>	4,49	(4,49 $\cdot 10^4$ ) $\pm$ 0,037	0,019

**Determination of tungsten in soils.** The proposed procedures for the determination of tungsten were applied to its determination in light-chestnut soil from the Caspian zone. A 0,5 g weight was

finely ground in an agate mortar and calcined in muffle furnace for 3 h. After cooling, the sample was treated and dissolved in a graphite cup in a mixture of 16 ml of HF (conc.), 5 ml of HNO<sub>3</sub>

(conc.), and 15 ml of HCl (conc.) at 50–60°C to remove excess hydrogen fluoride. A further 8 ml portion of HNO<sub>3</sub> (conc.) was added triply to the solution that was each time evaporated to 5–6 ml. After that, the solution was transferred into a 100 ml volumetric flask and its volume was brought to the mark with distilled water. Tungsten was determined in aliquot portions of the solution using the proposed procedures. The accuracy of the results was checked by three independent methods. The results are listed in (Table 3).

### Conclusion

MLC of W (V) with H<sub>2</sub>L and AP<sup>1,2</sup> have been studied by spectrophotometry. Extraction of MLC is maximal at pH 4,1–5,2. The optimal conditions for the formation and extraction of MLC have been found. The molar ratio of the reacting W(V), H<sub>2</sub>L and AP<sup>1,2</sup> species is 1:2:2. The general formula of the MLC is [WOCIL<sub>2</sub>](AP<sup>1,2</sup>H)<sub>2</sub>. They can be re-

garded as ion-associates between doubly charged anionic chelates [WOCIL<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> and protonated AP<sup>1,2</sup> species. The developed method retains specific interaction of W (V) with H<sub>2</sub>L and AP<sup>1,2</sup> to form a colored complex and has good sensitivity. The proposed method has significant advantage over the other spectrophotometric methods in terms of simplicity and sensitivity. Hence, in the complex formation with H<sub>2</sub>L, W (VI) is reduced to W (V) by the reagent itself. This fact was also confirmed by ESR spectrometry. CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, *iso*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, *iso*-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH and their mixtures were tested as extractants. CHCl<sub>3</sub> demonstrated the best result; it was used in further experiments. Beer's law is obeyed over the concentration range 0,10–18 µg ml<sup>-1</sup> W(V). The proposed method were applied to the determination of tungsten in steel and samples of soil.

### Список источников

1. Duran C., Bulut V.N., Soylak M., et al. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) // Journal of Hazardous Materials. 2007. V. 146, № 1–2. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.029>.
2. Wanga J., Lia C., Sakanishia K., et al. Simultaneous Preconcentration and Determination of Nile Blue A and Rhodamine B in Aqueous Samples by the Cloud Point Extraction Coupled with the Solution Scanometric Method // Fuel. 2005. V. 84, № 12–13. P. 1487. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.012>.
3. Okamoto Y., Nomura Y., Nakamura H., et al. High preconcentration of ultra-trace metal ions by liquid–liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes // Microchemecal Journal. 2000. V. 65, № 3. P. 341. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00161-2](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00161-2).
4. Jiang Z.T., Yu J.C., Liu H.Y. Simultaneous Determination of Cobalt, Copper and Zinc by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration on PAR-loaded Ion-Exchange Resin// Analytical Science. 2005. V. 21, № 7. P. 851. <https://doi.org/10.2116/analsci.21.851>.
5. Fang, Z., Ruzicka, J., Hansen E.H. An efficient flow-injection system whth on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry // Analytical Chimica Acta. 1984. V. 164. P. 23. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)85614-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)85614-7).
6. Soylak M., Erdogan N.D. Copper(II) – rubeanic acid coprecipitation system for separation-preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption

spectrometric determinations // *Journal Hazardous Materials*. 2006. V. 137, № 2. P. 1035. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.031>.

7. *Liu J., Chen H., Mao X., et al.* Determination of Trace Copper, Lead, Cadmium, and Iron in Environmental and Biological Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry Coupled to Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration Using DDTC-Nickel as Coprecipitate Carrier // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2000. V. 76, № 4. P. 267. <https://doi.org/10.1080/03067310008034135>.

8. *Saracoglu S., Soylak M., Kacar D.S., et al.* A pre-concentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. 2006. V. 575, № 1. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.05.055>.

9. *Rao G.P.C., Veni S.S., Pratap K., et al.* Solid Phase Extraction of Trace Metals in Seawater Using Morpholine Dithiocarbamate-Loaded Amberlite XAD-4 and Determination by ICP-AES // *Analytical Letters*. 2006. V. 39. P. 1009. <https://doi.org/10.1080/00032710600614289>.

10. *Álvarez P., Blanco C., Granda M.* The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues// *Journal Hazardous Materials*. 2007. V. 144, № 1–2. P. 400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.052>

11. *Rajesh, N., Deepthi, B., Subramaniam A.* Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its ion-association complex with cetyltrimethylammoniumbromide on an alumina column // *Journal Hazardous Materials*. 2007. V. 144, № 1–2. P. 464. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.059>.

12. *Soylak M., Tüzen M.* Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples // *Journal Hazardous Materials*. 2006. V. 137, № 3. P. 1496. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.027>.

13. *Mostafavi A., Afzali D., Taher M.A.* Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Copper and Zinc after Simultaneous Solid-Phase Extraction and Preconcentration onto Modified Natrolite Zeolite // *Analytical Science*. 2006. V. 22, № 6. P. 849. <https://doi.org/10.2116/analsci.22.849>.

14. *Ghaedi M., Fathi M.R., Marahel F., et al.* Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry// *Fresenius Environmental Bulletin*. 2005. V. 14, № 1–2. P. 1158. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.012>

15. *Hiraide M., Ito T., Baba M., et al.* Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry// *Analytical Chemistry*. 1980. V. 52, № 6. P. 804. <https://doi.org/10.1021/ac50056a008>

16. *Matusiewicz H., Lesinski M.* Electrodeposition Sample Introduction for Ultra Trace Determinations of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh, Ru) in Road Dust by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry// *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2002. V. 82, № 4. P. 207. <https://doi.org/10.1080/03067310290027785>

17. Komárek J., Stavinoha P., Gomišček S., et al. Determination of copper by electrothermal AAS after electrodeposition on a graphite disk electrode // *Talanta*. 1996. V. 43, № 8. P. 1321. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(96\)01886-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01886-3)
18. Farajzadeh M.A., Fallah M.R. Simultaneous Cloud-Point Extraction of Nine Cations from Water Samples and Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry // *Analytical Science*. 2006. V. 22, № 4. P. 635. <https://doi.org/10.2116/analsci.22.635>
19. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
20. Agnihotri N., Akhtar S., Rath P., et al. Extraction, Spectrophotometric Determination of Tungsten(VI) with 3-Hydroxy-2-[1'-phenyl-3'-(p-methylphenyl)-4'-pyrazolyl]-4-oxo-4H-1-benzopyran as Chelating Agent and its in situ Computational Studies // *Asian Journal of Chemistry*. 2019. V. 31, № 2. P. 275. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21553>
21. Marezenko Z. Spectrophotometric Determination of Elements. New York: John Wiley, 1976. 567 p.
22. Rao T.P., Reddy M.L.P., Pillai A.R. Application of ternary and multicomponent complexes to spectrophotometric and spectrofluorimetric analysis of inorganics // *Talanta*. 1998. V. 46, № 5. P. 765. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00262-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00262-2)
23. Joginder R., Baweja R. K., Sushil K. Spectrophotometric determination of tungsten (VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform // *Archives of Applied Science Research*. 2013. V. 5, № 3. P. 896.
24. Бусев А.И. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. 240 с.
25. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Extractive Spectrophotometric Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine // *Chemistry Journal*. 2014. V. 4, № 5. P. 20.
26. Zalov A.Z., İsgenderova K.O., Askerova Z.G. Spectrophotometric research into interaction nickel (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol and aminophenols // *Chemical Problems*. 2021. V. 19, № 3. P. 150. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2021-3-150-159>
27. Zalov A.Z., Kuliev K.A., Aliyev S.Q., et al. Spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten in the soil of the jabrayıl region with 2-hydroxy-5-halogenothiophenols and aromatic amines // *Azerbaijan Journal of Chemical News*. 2023. V. 5, № 1. P. 4. <https://doi.org/10.32010/AJCN04022023-4>
28. Zalov A.Z., Hasanova N.S., Mammadova Sh.A., et al. Spectrophotometric study of ternary complexes of Cr (VI) and Co (II) // *Chemical Problems*. 2020. V. 18, № 2. P. 164. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-164-173>
29. Zalov A.Z. Analytical use of molybdenum ion associates with o-hydroxythiophenols and hydrophobic amines // *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. V. 2, № 4. P. 135. <https://doi.org/10.1134/S106193481509018X>
30. Залов А.З., Кулиев К.А., Акберов Н.А., Аскерова З.Г. Новая высокоселективная и чувствительная экстракционно-фотометрическая методика определения никеля // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2022. № 28. С. 6. <https://doi.org/10.17223/24135542/28/1>



31. *Zalov A.Z., Asgarova Z.G., Yakhshieva Z.Z., et al.* Extraction-spectrophotometric study of the system nickel(II) – halogenasemercaptophenol – aminophenol – water – chloroform // *Chemical Problems*. 2024. V. 22, № 4. P. 436. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2024-4-436-446>
32. *Rasulov C. G., Zalov A.Z., Mammadova Sh. A., et al.* Spectroscopic studies of complexation Cu, Co, Ni using aminophenols. Determination of Cu(II), Co(II) and Ni(II) in wastewater, bottom sediments, oil and oil products Baku // *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2022. V. 23, № 2. P. 163.
33. *Rasulov C.K., Zalov A. Z., Ibrahimov H.I., et al.* Selective and sensitive extraction-photometric method for determining cobalt (II) in oil and petroleum products // *Processes of Petrochemistry and oil Refining*. 2023. V. 24, № 4. P. 743. <https://doi.org/10.36719/1726-4685/96/743-753>
34. *Залов А.З., Кулиев К.А., Талыбов Г.М., и др.* Разнолигандные комплексы никеля (II) с 1-(5-галоген-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенолом и аминифенолами и их применение // *Российский химический журнал*. 2022. Т. 66, №4. С. 63. <https://doi.org/10.6060/rcj.2022664.9>
35. *Kuliev K.A., Zalov A.Z., Verdizadeh N.A., Aliiev S.G.* Study of the complexation reaction of iron, cobalt and nickel with dimercaptophenols and heterocyclic diamines// *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*. 2023. V. 10, № 10. P. 16413.
36. *Kuliev A.M., Aliiev S.R., Mamedov F.N., et al.* Synthesis of aminomethyl derivatives of 2-hydroxy-5-tert-alkylthiophenols and their cleavage by thiols // *Chemischer Informationsdienst*. 1976. V. 12, № 4. P. 426. <https://doi.org/10.1002/chin.197624210>
37. *Verdizadeh N.A., Zalov A.Z., Kuliev K.A. et al.* Extraction-photometric determination of molybdenum as a mixed-ligand complex with 2-hydroxy5-chlorothiophenol and diphenylguanidine.// *Journal on Analytical Chemistry*. 2000. V. 55, № 4. P. 331. <https://doi.org/10.1007/BF02757766>.
38. *Verdizadeh N. A., Zalov A. Z., Aliyev S. G., et al.* Liquid-liquid extraction-chromogenic systems containing tungsten (VI), 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and diphenylguanidine // *International Journal of Chemical Studies*. 2016. V. 4, № 3. P. 7.
39. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. М.: Химия, 1972. 426 с.
40. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. 55 с.

#### **Информация об авторах**

**Залов Али Зал оглы**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и органической химии, Азербайджанский государственный педагогический университет (AZ1000, Азербайджан, Баку, ул. Узеира Гаджибейли, 68), [Zalov1966@mail.ru](mailto:Zalov1966@mail.ru).

**Ширинов Эльман Гияс оглы**, доцент кафедры физики и экологии, Мингячевирский государственный университет (AZ4500 Азербайджан, Мингячевир, ул. Д. Алиева, 21), [elman.sirinov@mdu.edu.az](mailto:elman.sirinov@mdu.edu.az)

**Сафарова Парвана Сияхпар кызы**, доцент кафедры физики и экологии, Мингячевирский государственный университет (AZ4500 Азербайджан, Мингячевир, ул. Д. Алиева, 21), [tarana.safarova@mdu.edu.az](mailto:tarana.safarova@mdu.edu.az)

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 9 января 2025 г.; принята к публикации 27 февраля 2025 г.

### References

1. Duran, C., Bulut, V.N., Soylak, M., Elci, L., Sentürk, H.B. and Tüfekci, M. (2007) Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no 1–2, p. 347.
2. Wang, J., Lia, C., Sakanishia, K., Nakazatob, T., Taob, H., Takanohashia, T., Takaradac, T. and Saitoa, I. (2005) Simultaneous Preconcentration and Determination of Nile Blue A and Rhodamine B in Aqueous Samples by the Cloud Point Extraction Coupled with the Solution Scanometric Method, *Fuel*, vol. 84, no 12–13, p. 1487.
3. Okamoto, Y., Nomura, Y., Nakamura, H., Iwamaru, K., Fujiwara, T. and Kumamaru, T. (2000) High preconcentration of ultra-trace metal ions by liquid–liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes, *Microchemical Journal*, vol. 65, no 3, p. 341.
4. Jiang, Z.T., Yu, J.C. and Liu, H.Y. (2005) Simultaneous Determination of Cobalt, Copper and Zinc by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry after Preconcentration on PAR-loaded Ion-Exchange Resin, *Analytical Science*, vol. 21, no 7, p. 851.
5. Fang, Z., Ruzicka, J. and Hansen, E.H. (1984) An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, vol. 164, p. 23.
6. Soylak, M. and Erdogan, N.D. (2006) Copper(II) – rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Journal Hazardous Materials*, vol. 137, no 2, p. 1035.
7. Liu, J., Chen, H., Mao, X. and Jin, X. (2000) Determination of Trace Copper, Lead, Cadmium, and Iron in Environmental and Biological Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry Coupled to Flow Injection On-Line Coprecipitation Preconcentration Using DDTC-Nickel as Coprecipitate Carrier, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2000, vol. 76, no. 4, p. 267.
8. Saracoglu, S., Soylak, M., Kacar, D.S. and Peker, L. (2006) A preconcentration procedure using coprecipitation for determination of lead and iron in several samples using flame atomic absorption spectrometry, *Analytical Chimica Acta*, vol. 575, no. 1, p. 133.
9. Rao, G.P.C., Veni, S.S., Pratap, K., Rao, Y.K. and Seshiah, K. (2006) Solid Phase Extraction of Trace Metals in Seawater Using Morpholine Dithiocarbamate-Loaded Amberlite XAD-4 and Determination by ICP-AES, *Analytical Letters*, vol. 39, p. 1009.
10. Álvarez, P., Blanco, C. and Granda, M. (2007) The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues, *Journal Hazardous Materials*, vol. 144, no. 1–2, p. 400.

11. Rajesh, N., Deepthi, B. and Subramaniam, A. (2007) Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its ion-association complex with cetyltrimethylammoniumbromide on an alumina column, *Journal Hazardous Materials*, vol. 144, no. 1–2, p. 464.
12. Soylak, M. and Tüzen, M. (2006) Diaion SP-850 resin as a new solid phase extractor for preconcentration-separation of trace metal ions in environmental samples, *Journal Hazardous Materials*, vol. 137, no 3, p. 1496.
13. Mostafavi, A., Afzali, D. and Taher, M.A. (2006) Atomic Absorption Spectrometric Determination of Trace Amounts of Copper and Zinc after Simultaneous Solid-Phase Extraction and Preconcentration onto Modified Natrolite Zeolite, *Analytical Science*, vol. 22, no. 6, p. 849.
14. Ghaedi, M., Fathi, M.R., Marahel, F. and Ahmadi, F. (2005) Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry, *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 14, no. 1–2, p. 1158.
15. Hiraide, M., Ito, T., Baba, M., Kawaguchi, H. and Mizuike, A. (1980) Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Analytical Chemistry*, vol. 52, no. 6, p. 804.
16. Matusiewicz, H. and Lesinski, M. (2002) Electrodeposition Sample Introduction for Ultra Trace Determinations of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh, Ru) in Road Dust by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 82, no. 4, p. 207.
17. Komárek, J., Stavinoha, P., Gomišček, S. and Sommer, L. (1996) Determination of copper by electrothermal AAS after electrodeposition on a graphite disk electrode, *Talanta*, vol. 43, no. 8, p. 1321.
18. Farajzadeh, M.A. and Fallah, M.R. (2006) Simultaneous Cloud-Point Extraction of Nine Cations from Water Samples and Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Science*, vol. 22, no 4, p. 635.
19. Marchenko, Z. and Balcezhak, M.K. (2007) *Methods of spectrophotometry in UV and visible regions in inorganic analysis*, Binom, Moscow. (in Russian)
20. Agnihotri, N., Akhtar, S., Rathi, P. and Kaur, N. (2019) Extraction, Spectrophotometric Determination of Tungsten (VI) with 3-Hydroxy-2-[1'-phenyl-3'-(p-methylphenyl)-4'-pyrazolyl]-4-oxo-4H-1-benzopyran as Chelating Agent and its in situ Computational Studies, *Asian Journal of Chemistry*, vol. 31, no 2, p. 275.
21. Marezenko, Z. (1976) *Spectrophotometric Determination of Elements*, John Wiley, New York.
22. Rao, T.P., Reddy, M.L.P. and Pillai, A.R. (1998) Application of Ternary and Multicomponent Complexes to Spectrophotometric and Spectrofluorimetric Analysis of Inorganics, *Talanta*, vol. 46, no 5, p. 765.
23. Joginder, R., Baweja, R.K. and Sushil K. (2013) Spectrophotometric determination of tungsten (VI) after extraction of its 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran complex into chloroform, *Archives of Applied Science Research*, vol.5, no. 3, p. 896.
24. Busev, A. I. (1976) *Analytical chemistry of tungsten*, Nauka, Moscow. (in Russian)

25. Zalov, A.Z. and Gavazov, K.B. (2014) Extractive Spectrophotometric Determination of Nickel with 2-hydroxy-5-iodothiophenol and Diphenylguanidine, *Chemistry Journal*, vol. 4, no. 5, p. 20–25.
26. Zalov, A.Z., İsgenderova, K.O. and Askerova, Z.G. (2021) Spectrophotometric research into interaction nickel (II) with 1- (2-pyridylazo) -2- hydroxy -4-mercaptophenol and aminophenols, *Chemical Problems*, vol. 19, no. 3, p. 150.
27. Zalov, A.Z., Kuliev, K.A., Aliyev, S.Q., İsmailov, R.A. and Ahmed, Sh.S. (2023) Spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten in the soil of the jabrayıl region with 2-hydroxy-5-halogenothiophenols and aromatic amines, *Azerbaijan Journal of Chemical News*, vol. 5, no. 1, p. 4.
28. Zalov, A.Z., Hasanova, N.S., Mammadova, Sh.A. and Ibrahimova, Sh.A. (2020) Spectrophotometric study of ternary complexes of Cr (VI) and Co (II), *Chemical Problems*, vol. 18, no. 2, p. 164.
29. Zalov, A.Z. (2016) Analytical use of molybdenum ion associates with o-hydroxythiophenols and hydrophobic amines, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 2, no. 4, p.135.
30. Zalov, A.Z., Kuliev, K.A., Akberov, N.A. and Askerova, Z.G. (2022) New highly selective and sensitive extraction-photometric method for determination of nickel, *Tomsk State University Journal of Chemistry*, no. 28, p. 6.
31. Zalov, A.Z. Asgarova, Z.G., Yakhshieva, Z.Z., Abasgulyeva, U.B., Mamedova, Sh.A. and Huseynova, P.F. (2024) Extraction-spectrophotometric study of the system nickel(II) – halogenasemercaptophenol – aminophenol – water – chloroform, *Chemical Problems*, vol. 22, no. 4, p. 436.
32. Rasulov, C.G., Zalov, A.Z., Mammadova, Sh.A. and Huseynov, G.A. (2022) Spectroscopic studies of complexation Cu, Co, Ni using aminophenols. Determination of Cu(II), Co(II) and Ni(II) in wastewater, bottom sediments, oil and oil products Baku, *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, vol. 23, no. 2, p. 163.
33. Rasulov, C.K., Zalov, A. Z., Ibrahimov, H.I. and Mammadova, Sh.A. (2023) Selective and sensitive extraction-photometric method for determining cobalt (II) in oil and petroleum products, *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, vol. 24, no. 4, p. 743.
34. Zalov, A.Z., Kuliev, K.A., Talybov, G.M., Novruzova, N.A. and Aliyev, S.G. (2022) Heterogeneous nickel(II) complexes with 1-(5-halo-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol and aminophenols and their application, *Russian Chemistry Journal*, vol. 66, no 4, p. 63. (in Russian)
35. Kuliev, K.A., Zalov, A.Z., Verdizadeh, N.A. and Aliev, S.G. (2023) Study of the complexation reaction of iron, cobalt and nickel with dimercaptophenols and heterocyclic diamines, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*, vol. 10, no. 10, p. 16413.
36. Kuliev, A.M., Aliev, S.R., Mamedov, F.N. and Movsumzade, M. (1976) Synthesis of aminomethyl derivatives of 2-hydroxy-5-tert-alkylthiophenols and their cleavage by thiols, *Chemischer Informationsdienst*, vol. 12, no. 4, p. 426.
37. Verdizadeh, N.A., Zalov, A.Z., Kuliev, K.A., Amrakhov, T.A. and Samedova, V.M. (2000) Extraction-photometric determination of molybdenum as a mixed-ligand complex with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and diphenylguanidine, *Journal on Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 4, p.331.

38. Verdizadeh, N.A., Zalov, A.Z., Aliyev, S.G., Hajieva, A.B. and Amanullayeva, G.I. (2016) Liquid-liquid extraction-chromogenic systems containing tungsten (VI), 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and diphenylguanidine, *International Journal of Chemical Studies*, vol. 4, no. 3, p. 7.
39. Bulatov, M.I. and Kalinkin, I.P. (1972) *A practical guide to photolorimetric and spectrophotometric methods of analysis*, Khimiya, Moscow. (in Russian)
40. Tarasevich, B.N. (2012) *IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials*, Moscow. (in Russian)

#### **Information about the authors**

**Ali Zal Zalov**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Analytical and Organic Chemistry, Azerbaijan State Pedagogical University (68, Uzeir Hajibaili str., Baku AZ1000, Azerbaijan), Zalov1966@mail.ru

**Elman Gias Shirinov**, Docent, Department of Physics and ecology, Mingachevir State University (21, D. Aliyeva str, Mingachevir AZ4500 Azerbaijan), elman.sirinov@mdu.edu.az

**Parvana Siyahpar Safarova**, Docent, Department of Physics and Ecology, Mingachevir State University (21, D. Aliyeva str, Mingachevir AZ4500 Azerbaijan), tarana.safarova@mdu.edu.az

#### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 9 January 2025; accepted 27 February 2025*

— ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

Научная статья

УДК 547.745+547.783+547.867.8

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-33-45>

**Синтез 2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дионов  
и 2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дионов взаимодействием  
пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов с тиомочевинной**

**Никита Алексеевич Третьяков, Андрей Николаевич Масливец**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**Аннотация.** Усовершенствован синтез тиогидантоинов и псевдоотиогидантоинов, спиро-аннелированных пиррол-2-оновым фрагментом, имеющим фармакологическую значимость. Данные 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиалкил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дионы и 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиалкил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дионы получены реакцией 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов с тиомочевинами. Обнаружено, что полученные спиро-производные псевдоотиогидантоина подвергаются перегруппировке псевдоотиогидантоин – тиогидантоин.

**Ключевые слова:** пиррол-2,3-дионы; спироциклизация; тиогидантоины

**Для цитирования:** Третьяков Н.А., Масливец А.Н. Синтез 2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дионов и 2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дионов взаимодействием пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов с тиомочевинной // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т. 15, № 1. С. 33–45. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-33-45>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-33-45>

**Synthesis of 2-imino-1-thia-3,6-diazaspiro[4,4]non-8-ene-4,7-diones  
and 2-thioxo-1,3,6-triazaspiro[4,4]non-8-ene-4,7-diones  
by reactions of pyrrolo[2,1-c][1,4]oxazine-1,6,7-triones with thiourea**

**Nikita A. Tretyakov, Andrey N. Maslivets**

Perm State University, Perm, Russia

**Abstract.** The synthesis of thiohydantoins and pseudothiohydantoins spiro-linked to a pyrrol-2-one fragment of pharmacological significance has been developed and supplemented. These 9-aryl-8-hydroxy-6-(2-hydroxyalkyl)-2-imino-1-thia-3,6-diazaspiro[4,4]non-8-ene-4,7-diones and 9-aryl-8-hydroxy-6-(2-hydroxyalkyl)-2-thioxo-1,3,6-triazaspiro[4,4]non-8-ene-4,7-diones were obtained by the reaction of 8-aryl-3,4-dihydropyrrolo[2,1-c][1,4]oxazine-1,6,7-triones with thioureas. The resulting spiro derivatives of pseudothiohydantoin were found to undergo pseudothiohydantoin – thiohydantoin rearrangement.

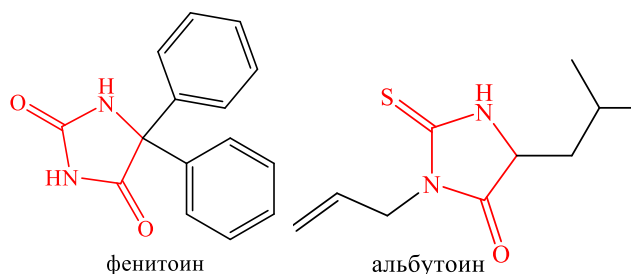
**Keywords:** pyrrole-2,3-diones; spirocyclization; thiohydantoins

**For citation:** Tretyakov, N.A. and Maslivets, A.N. (2025) Synthesis of 2-imino-1-thia-3,6-diazaspiro[4,4]non-8-ene-4,7-diones and 2-thioxo-1,3,6-triazaspiro[4,4]non-8-ene-4,7-diones by reactions of pyrrolo[2,1-c][1,4]oxazine-1,6,7-triones with thiourea, Bulletin of Perm University. Chemistry, vol. 15, no. 1, pp. 33–45. (in Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-33-45>.

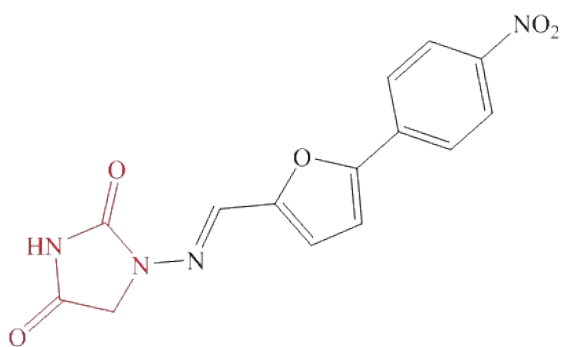




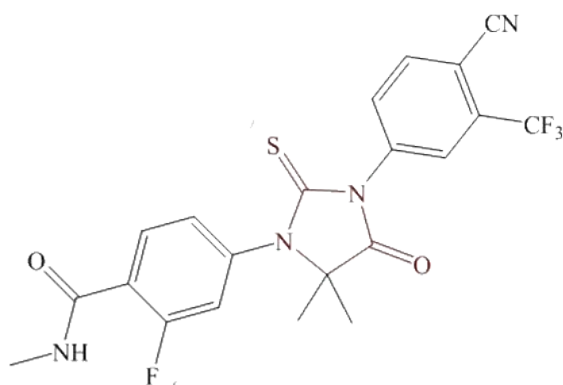
Производные гидантоина (имидазолидин-2,4-диона) проявляют широкий спектр биологической активности [1]. Многие из них являются коммерчески доступными препаратами, например, противосудорожные препараты фенитоин [2] и альбутоин [3]



миорелаксант дантролен [4]



или нестероидный антиандрогенный агент энзалутамид [5]



Известно, что некоторые псевдотиогидантоины (2-иминотиазолидин-4-оны) подвергаются перегруппировке псевдотиогидантоин–тиогидантоин (ПТП, схема 1) [6–9], которая является частным случаем малоизученной перегруппировки иминотиолактон – тиолактама [10–15]. Эта реакция открывает широкие возможности химикам-синтетикам для целена-

правленного получения региоизомерных соединений на основе гидантоина.

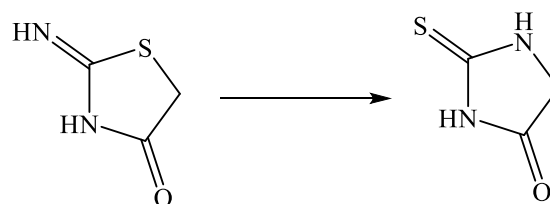


Схема 1. Псевдотиогидантоин–тиогидантоиновая перегруппировка

Целью данной работы явилось расширение библиотеки спиро-соединений ряда псевдотиогидантоина (2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-диона) и тиогидантоина (2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-диона), обладающих фармакологической активностью.

### Результаты и обсуждение

При выдерживании растворов 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов **1a-n** с тиомочевинной, взятых в соотношении 1:1, при комнатной температуре в безводном этилацетате в течение 1–4 ч получены 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиалкил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионы **2a-n** (схема 2, таблица 1).

При кипячении растворов 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов **1a-n** с тиомочевинной, взятых в соотношении 1:1, или при кипячении соединений **2** в безводном толуоле в течение 2–5 ч получены 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиалкил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионы **3a-n** (схема 2, таблица 1).

Соединения **2a-n** – бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в менее полярных органических растворителях, нерастворимые в воде и алканах. Соединения **2a-n** дают положительную пробу (вишневое окрашивание) на

наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III).

В ИК спектрах соединений **2а-н**, записанном в виде пасты в вазелиновом масле, присутствуют полосы валентных колебаний amino- и иминогрупп NH в области 3443–3573 см<sup>-1</sup>, спиртовой группы OH в виде узкого пика в области 3288–3343 см<sup>-1</sup>, енольной группы OH в виде широкой полосы в области 3047–3163 см<sup>-1</sup>, двух лактамных C<sup>4</sup>=O и C<sup>7</sup>=O карбонильных групп в области 1759–1770 см<sup>-1</sup> и в области

1683–1720 см<sup>-1</sup>, и ароильной карбонильной группы в области 1613–1637 см<sup>-1</sup>.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H растворов соединений **2а-н** в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, кроме сигналов протонов двух метиленовых групп, протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствует уширенный синглет протона спиртовой группы OH в области 4,24–4,89 м.д., синглет протона C<sup>2</sup>=NH фрагмента в области 8,86–9,20 м.д., а также уширенный синглет протона N<sup>3</sup>H-группы в области 9,15–9,42 м.д.

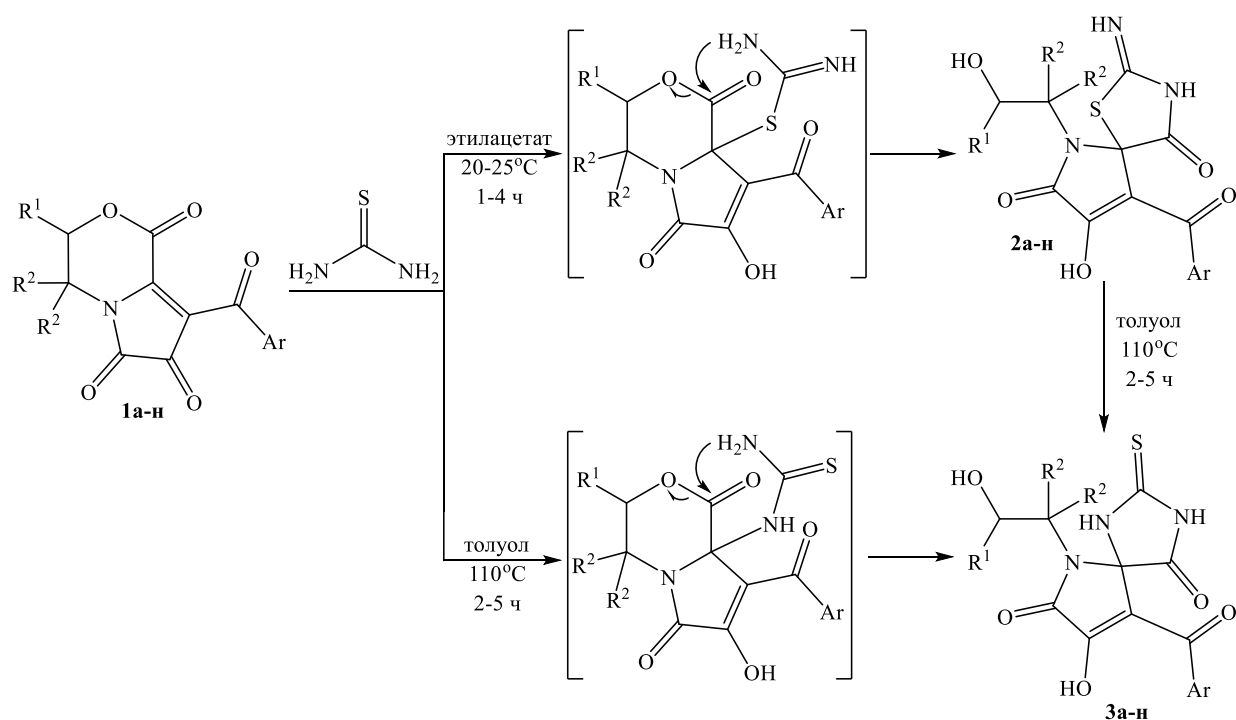


Схема 2. Взаимодействие пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов **1а-н** с тиомочевиной

Таблица.

Значения заместителей и выходы соединений **2а-н** и **3а-н**

Вещество	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Выход 2 (%)	Выход 3 (%)
<b>а</b>	H	H	Ph	61	89
<b>б</b>	H	H	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97	77
<b>в</b>	H	H	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	99
<b>г</b>	H	H	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	98
<b>д</b>	H	H	2-Napht	77	94
<b>е</b>	CH <sub>3</sub>	H	Ph	74	97
<b>ж</b>	CH <sub>3</sub>	H	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	84
<b>з</b>	CH <sub>3</sub>	H	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	92
<b>и</b>	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	92
<b>к</b>	H	CH <sub>3</sub>	Ph	41	90
<b>л</b>	H	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	36	92
<b>м</b>	H	CH <sub>3</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	44	91
<b>н</b>	H	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	44	85

Соединения **3а-н** – светло-желтые кристаллические вещества, легкорастворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в менее полярных органических растворителях, нерастворимые в воде и алканах. Соединения **3а-н** дают положительную пробу (вишневое окрашивание) на наличие енольного гидроксила со спиртовым раствором хлорида железа (III). В ИК спектрах соединений **3а-н**, записанных в виде пасты в вазелиновом масле, присутствуют полосы валентных колебаний спиртовой группы OH в виде узкого пика в области 3340–3594 см<sup>-1</sup>, аминогрупп N<sup>1</sup>H и N<sup>3</sup>H в 3248–3286 см<sup>-1</sup>, енольной группы OH в виде широкой полосы в области 3101–3226 см<sup>-1</sup>, двух лактамных C<sup>4</sup>=O и C<sup>7</sup>=O карбонильных групп в области 1740–1785 см<sup>-1</sup> и 1700–1732 см<sup>-1</sup>, тиоксогруппы C<sup>2</sup>=S в области 1653–1710 см<sup>-1</sup> и ароильной карбонильной группы в области 1612–1644 см<sup>-1</sup>.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H растворов соединений **3а-н** в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, кроме сигналов протонов двух метиленовых групп, протонов ароматических колец и связанных с ними групп, присутствует уширенный синглет протона спиртовой группы OH в области 4,24–4,86 м.д., синглет протона N<sup>1</sup>H фрагмента в области 10,16–10,26 м.д., а также синглет протона N<sup>3</sup>H-группы в области 12,18–12,26 м.д. Соединения **2** образуются вследствие присоединения более нуклеофильной меркаптогруппы таутомерной формы тиомочевина к атому C<sup>8a</sup> пирролооксазинтри-онов **1** и последующей внутримолекулярной циклизации с участием аминогруппы реагента и атома C<sup>1</sup> с разрывом связи C<sup>1</sup>-O<sup>2</sup>. При нагревании соединения **2** перегруппировываются (ПТП) с разрывом связи C<sup>spiro</sup>-S, и присоединением к этому спиро-атому второй аминогруппы с образованием соединений **3**.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записывали на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum Two (США) в вазелиновом масле, спектры ЯМР<sup>1</sup>H – на спектрометре Bruker Avance III HD 400 (Швейцария), внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполняли на анализаторе vario MICRO cube (Германия).

Полноту протекания реакций определяли методом ультраВЭЖХ-МС, колонка Acquity UPLC BEH C18 1,7 мкм, подвижная фаза – ацетонитрил – вода, скорость потока 0,6 мл/мин, детектор ESI MS Xevo TQD. Индивидуальность синтезированных соединений подтверждали методом ТСХ (пластины Merck Silica gel 60 F<sub>254</sub> (Германия), элюенты – толуол–этилацетат (5:1), этилацетат, проявитель – пары йода и УФ излучение 254 нм.

Исходные пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионы **1а-н** синтезированы взаимодействием соответствующих гетероциклических енаминов с оксалилхлоридом по ранее описанной методике [16]. Остальные реактивы и растворители получены из коммерческих источников (Alfa Aesar, Merck Life Science LLC).

**9-Бензоил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион(2а).** К 0,9 ммоль соединения **1а** добавляли 0,9 ммоль тиомочевина, добавляли растворитель: 15 мл сухого этилацетата, перемешивали при комнатной температуре 4 ч до изменения окраски, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 61%, т.пл. 194–196°C (этилацетат). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3537 (NH), 3343 (OH), 3160 (C<sup>8</sup>OH), 1763, 1714, (C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1627 (COAr). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H, δ, м.д.: 3.09–3.16 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.31–3.38 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.47–3.62 м (2H, CH<sub>2</sub>), 4.56 уш.с (1H, OH), 7.46 т

(2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  7.8 Гц), 7.57 т (1H,  $H_{аром}$ ,  $J$  7.6 Гц), 7.70 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  7.1 Гц), 9.12 с (1H,  $N^3H$ ), 9.37 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 42.8, 57.5, 84.1( $C^{spiro}$ ), 116.1, 128.0, 128.7, 132.4, 137.9, 153.3( $C^8OH$ ), 165.6( $C^4=O$ ), 179.3( $C^7=O$ ), 183.2(COAr), 187.6 (C=N). Найдено, %: C 52.15; H 3.51; N 11.87.  $C_{15}H_{13}N_3O_5S$ . Вычислено, %: C 51.87; H 3.77; N 12.10.

Соединения **2б-н** синтезировали аналогично **2а**.

**8-Гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-имино-9-(4-хлорбензоил)-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2б)**. Выход 97%, т.пл. 196-198°C (этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3573 (NH), 3155 ( $C^8OH$ ), 1761, 1712, ( $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1614 (COAr). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.09-3.16 м (1H,  $CH_2$ ), 3.29-3.36 м (1H,  $CH_2$ ), 3.46-3.61 м (2H,  $CH_2$ ), 4.52 уш.с (1H, OH), 7.53 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.72 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.3 Гц), 9.12 с (1H,  $N^3H$ ), 9.36 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 42.8, 57.5, 84.1( $C^{spiro}$ ), 115.4, 128.1, 130.5, 136.7, 137.0, 154.5( $C^8OH$ ), 165.6( $C^4=O$ ), 179.3( $C^7=O$ ), 183.3(COAr), 186.1(C=N). Найдено, %: C 47.48; H 2.95; N 10.74.  $C_{15}H_{12}ClN_3O_5S$ . Вычислено, %: C 47.19; H 3.17; N 11.01.

**9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2в)**. Выход 88%, т.пл. 198-200°C (этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3559 (NH), 3157 ( $C^8OH$ ), 1763, 1706, ( $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1613 (COAr). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.08-3.18 м (1H,  $CH_2$ ), 3.30-3.37 м (1H,  $CH_2$ ), 3.46-3.61 м (2H,  $CH_2$ ), 4.24 уш.с (1H, OH), 7.64 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.68 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.6 Гц), 9.14 с (1H,  $N^3H$ ), 9.38 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 42.8, 57.4, 83.9( $C^{spiro}$ ), 115.9, 126.3, 130.6, 131.1, 136.9, 153.8( $C^8OH$ ), 165.4( $C^4=O$ ), 179.3( $C^7=O$ ), 183.1(COAr), 186.5(C=N). Найдено,

%: C 42.64; H 2.59; N 9.53.  $C_{15}H_{12}BrN_3O_5S$ . Вычислено, %: C 42.27; H 2.84; N 9.86.

**8-Гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-имино-9-(4-метилбензоил)-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2г)**. Выход 82%, т.пл. 196-198°C (этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3573 (NH), 3502 (OH), 3139 ( $C^8OH$ ), 1759, 1709, ( $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1614 (COAr). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 2.37 с (1H,  $CH_3$ ), 3.07-3.15 м (1H,  $CH_2$ ), 3.31-3.38 м (1H,  $CH_2$ ), 3.47-3.62 м (2H,  $CH_2$ ), 3.89 уш.с (1H, OH), 7.28 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.1 Гц), 7.62 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.1 Гц), 9.14 с (1H,  $N^3H$ ), 9.37 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 21.1, 42.8, 57.5, 84.0 ( $C^{spiro}$ ), 116.7, 128.6, 128.9, 135.1, 142.9, 152.2 ( $C^8OH$ ), 165.5 ( $C^4=O$ ), 179.2 ( $C^7=O$ ), 183.1 (COAr), 187.4 (C=N). Найдено, %: C 53.56; H 3.84; N 11.31.  $C_{16}H_{15}N_3O_5S$ . Вычислено, %: C 53.18; H 4.18; N 11.63.

**9-(2-Нафтоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2д)**. Выход 77%, т.пл. 181-183°C (этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3571 (NH), 3311 (OH), 3163 ( $C^8OH$ ), 1760, 1709, ( $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1620 (COAr). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 3.12-3.19 м (1H,  $CH_2$ ), 3.35-3.42 м (1H,  $CH_2$ ), 3.51-3.65 м (2H,  $CH_2$ ), 4.31 уш.с (1H, OH), 7.55-7.78 м (3H,  $H_{аром}$ ), 7.94-8.07 м (3H,  $H_{аром}$ ), 8.37 с (1H,  $H_{аром}$ ), 9.20 с (1H,  $N^3H$ ), 9.42 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 42.9, 57.5, 84.0 ( $C^{spiro}$ ), 116.7, 124.4, 126.6, 127.6, 127.6, 128.2, 129.2, 130.5, 131.9, 134.8, 135.0, 152.9 ( $C^8OH$ ), 165.5 ( $C^4=O$ ), 179.3 ( $C^7=O$ ), 183.1 (COAr), 187.7 (C=N). Найдено, %: C 57.46; H 3.77; N 10.58.  $C_{19}H_{15}N_3O_5S$ . Вычислено, %: C 57.42; H 3.80; N 10.57.

**9-Бензоил-8-гидрокси-6-(2-гидроксипропил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2е)**. Выход 74%, т.пл. 239-241°C

(этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3544 (ОН), 3155 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 1763, 1712, ( $\text{C}^4=\text{O}$ ,  $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1615 (COAr). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.05 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  6.1 Гц), 2.86 дд (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  13.8 Гц, 7.2 Гц), 3.23 дд (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  13.7 Гц, 6.1 Гц), 4.07-4.15 м (1H, CH), 4.47 уш.с (1H, OH), 7.47 т (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.8 Гц), 7.58 т (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.1 Гц), 7.71 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.1 Гц), 9.09 с (1H,  $\text{N}^3\text{H}$ ), 9.33 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 21.2, 48.8, 63.3, 84.5 ( $\text{C}^{\text{spiro}}$ ), 116.3, 128.0, 128.7, 132.4, 137.9, 153.0 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 166.0 ( $\text{C}^4=\text{O}$ ), 179.5 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 183.2 (COAr), 187.7 (C=N). Найдено, %: C 53.50; H 3.89; N 11.37.  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 53.18; H 4.18; N 11.63.

**8-Гидрокси-6-(2-гидроксипропил)-2-имино-9-(4-хлорбензоил)-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2ж).** Выход 77%, т.пл. 227-229°C (этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3583 (NH), 3541 (ОН), 3155 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 1760, 1707, ( $\text{C}^4=\text{O}$ ,  $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1616 (COAr). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.05 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  6.1 Гц), 2.86 дд (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  13.7 Гц, 7.1 Гц), 3.23 дд (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  13.9 Гц, 6.1 Гц), 4.06-4.14 м (1H, CH), 4.46 уш.с (1H, OH), 7.54 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.73 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 9.11 с (1H,  $\text{N}^3\text{H}$ ), 9.36 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.9, 48.8, 63.3, 84.4 ( $\text{C}^{\text{spiro}}$ ), 116.0, 128.2, 130.6, 136.6, 137.3, 153.7 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 165.9 ( $\text{C}^4=\text{O}$ ), 179.5 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 183.1 (COAr), 186.4 (C=N). Найдено, %: C 48.92; H 3.21; N 10.35.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 48.55; H 3.57; N 10.62.

**9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2з).** Выход 69%, т.пл. 234-235°C (этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3576 (NH), 3541 (ОН), 3229 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 1757, 1706, ( $\text{C}^4=\text{O}$ ,  $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1617 (COAr). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ ,

м.д.: 1.05 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  6.1 Гц), 2.86 дд (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  13.7 Гц, 7.1 Гц), 3.23 дд (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  13.9 Гц, 6.1 Гц), 4.06-4.14 м (1H, CH), 4.46 уш.с (1H, OH), 7.54 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.73 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.6 Гц), 9.11 с (1H,  $\text{N}^3\text{H}$ ), 9.36 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.9, 48.8, 63.3, 84.3 ( $\text{C}^{\text{spiro}}$ ), 116.0, 126.5, 130.8, 131.2, 136.9, 153.7 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 165.9 ( $\text{C}^4=\text{O}$ ), 179.6 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 183.2 (COAr), 186.7 (C=N). Найдено, %: C 43.91; H 2.92; N 9.23.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 43.65; H 3.21; N 9.54.

**8-Гидрокси-6-(2-гидроксипропил)-2-имино-9-(4-метилбензоил)-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2и).** Выход 90%, т.пл. 185-187°C (этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3543 (NH), 3480 (ОН), 3238 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 1725, 1707, ( $\text{C}^4=\text{O}$ ,  $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1636 (COAr). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.05 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  6.1 Гц), 2.37 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.84 дд (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  13.7 Гц, 7.3 Гц), 3.23 дд (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  13.9 Гц, 5.9 Гц), 4.07-4.14 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.63 уш.с (1H, OH), 7.27 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.6 Гц), 7.63 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  6.6 Гц), 9.07 с (1H,  $\text{N}^3\text{H}$ ), 9.32 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.9, 21.1, 48.8, 63.3, 84.6 ( $\text{C}^{\text{spiro}}$ ), 116.5, 128.6, 128.9, 135.2, 142.8, 152.6 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 166.2 ( $\text{C}^4=\text{O}$ ), 179.5 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 183.3 (COAr), 187.3 (C=N). Найдено, %: C 54.74; H 4.21; N 10.82.  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: C 54.39; H 4.56; N 11.19.

**9-Бензоил-8-гидрокси-6-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (2к).** Выход 41%, т.пл. 180-181°C (этилацетат). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3552 (NH), 3332 (ОН), 3158 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 1770, 1683, ( $\text{C}^4=\text{O}$ ,  $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1637 (COAr). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.43 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.57 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.37 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  12.2 Гц), 4.54 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  12.2 Гц), 4.61 с (1H, OH), 7.52 т (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.3 Гц), 7.67 т (1H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.3 Гц), 7.99 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.3

Гц), 9.40 с (1H, N<sup>3</sup>H), 10.17 с (1H, =NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 21.6, 21.9, 52.1, 55.3, 70.9, 74.2, 85.5(C<sup>spiro</sup>), 128.4, 128.8, 133.7, 136.9, 163.8, 166.7, 177.3, 195.1. Найдено, %: С 54.41; Н 4.55; N 11.18. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 54.39; Н 4.56; N 11.19.

**8-Гидрокси-6-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-2-имино-1-тиа-9-(4-хлорбензоил)-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дион (2л).** Выход 36%, т.пл. 165-167°C (этилацетат). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3443 (NH), 3292 (OH), 3067 (C<sup>8</sup>OH), 1763, 1718, (C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1636 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.39 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.33 д (1H, CH<sub>2</sub>, J 10.8 Гц), 4.11 д (1H, CH<sub>2</sub>, J 10.8 Гц), 4.71 уш.с (1H, OH), 7.54 д (2H, H<sub>аром</sub>, J 8.8 Гц), 7.68 д (2H, H<sub>аром</sub>, J 3.9 Гц), 8.90 уш.с (1H, N<sup>3</sup>H), 9.18 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 20.9, 21.8, 62.9, 65.2, 84.4(C<sup>spiro</sup>), 117.1, 128.2, 130.5, 136.8, 137.4, 153.4 (C<sup>8</sup>OH), 166.4 (C<sup>4</sup>=O), 170.2, 175.7, 179.4 (C<sup>7</sup>=O), 184.0 (COAr), 186.8 (C=N). Найдено, %: С 49.85; Н 3.92; N 10.51. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 49.82; Н 3.94; N 10.25.

**9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-6-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-2-имино-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дион (2м).** Выход 44%, т.пл. 169-172°C (этилацетат). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3446 (NH), 3293 (OH), 3060 (C<sup>8</sup>OH), 1762, 1720, (C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1634 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.39 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.33 д (1H, CH<sub>2</sub>, J 10.8 Гц), 4.11 д (1H, CH<sub>2</sub>, J 10.8 Гц), 4.74 уш.с (1H, OH), 7.59 д (2H, H<sub>аром</sub>, J 8.8 Гц), 7.69 д (2H, H<sub>аром</sub>, J 9.8 Гц), 8.90 уш.с (1H, N<sup>3</sup>H), 9.17 уш.с (1H, =NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 20.6, 21.8, 59.6, 62.9, 65.1, 84.4(C<sup>spiro</sup>), 117.1, 126.4, 130.5, 131.2, 137.2, 151.4 (C<sup>8</sup>OH), 166.4 (C<sup>4</sup>=O), 170.2, 179.4 (C<sup>7</sup>=O), 184.0 (COAr), 187.0 (C=N). Найдено, %:

С 44.98; Н 3.51; N 9.24. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 44.95; Н 3.55; N 9.25.

**8-Гидрокси-6-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-2-имино-9-(4-метилбензоил)-1-тиа-3,6-дiazаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дион (2н).** Выход 44%, т.пл. 158-160°C (этилацетат). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3446 (NH), 3288 (OH), 3047 (C<sup>8</sup>OH), 1762, 1718, (C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1630 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.39 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.45 с (3H, CH<sub>3</sub>), 2.37 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.32 д (1H, CH<sub>2</sub>, J 10.8 Гц), 4.13 д (1H, CH<sub>2</sub>, J 10.8 Гц), 4.64 уш.с (1H, OH), 7.25–7.29 м (2H, H<sub>аром</sub>), 7.58 д (2H, H<sub>аром</sub>, J 6.8 Гц), 8.86 уш.с (1H, N<sup>3</sup>H), 9.15 уш.с (1H, =NH), 11.62 уш.с (1H, C<sup>8</sup>OH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 20.9, 21.1, 21.8, 59.6, 62.8, 65.2, 84.6(C<sup>spiro</sup>), 117.8, 128.6, 128.9, 135.4, 142.9, 150.0(C<sup>8</sup>OH), 166.6 (C<sup>4</sup>=O), 170.2, 179.3 (C<sup>7</sup>=O), 184.2 (COAr), 187.7 (C=N). Найдено, %: С 55.51; Н 4.94; N 10.81. C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 55.52; Н 4.92; N 10.79.

**9-Бензоил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дион (3а).** К 0,9 ммоль соединения **1а** добавляли 0,9 ммоль тиомочевины, растворяли в 15 мл сухого толуола, кипятили 1 ч до изменения окраски, охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали. Выход 89%, т.пл. 205–207°C (толуол). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3421 ш (OH), 3286 ш (NH), 3185ш (C<sup>8</sup>OH), 1755, 1715, 1672 (C<sup>2</sup>=S, C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1616 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 3.05-3.16 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.28-3.37 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.40-3.62 м (2H, CH<sub>2</sub>), 4.42 уш.с (1H, OH), 7.47 т (2H, H<sub>аром</sub>, J 7.1 Гц), 7.57 т (1H, H<sub>аром</sub>, J 5.6 Гц), 7.71 д (2H, H<sub>аром</sub>, J 4.9 Гц), 10.16 с (1H, N<sup>1</sup>H), 12.20 с (1H, N<sup>3</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 42.1, 57.9, 79.2(C<sup>spiro</sup>), 112.4, 121.5, 127.9, 128.0, 128.7, 132.2, 137.8, 153.1 (C<sup>8</sup>OH), 165.4, 169.9, 172.2 (C<sup>4</sup>=O), 179.3 (C<sup>7</sup>=O), 183.2 (C=S),

187.1 (COAr). Найдено, %: С 52.07; Н 3.54; N 11.76.  $C_{15}H_{13}N_3O_5S$ . Вычислено, %: С 51.87; Н 3.77; N 12.10.

Соединения **3б-н** синтезировали аналогично **3а**.

**8-Гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-тиоксо-9-(4-хлорбензоил)-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (3б)**. Выход 77%, т.пл. 192-194°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3340 ш (ОН), 3117 ш ( $C^8OH$ ), 3066, 3036 (NH), 1749, 1732, 1710 ( $C^2=S$ ,  $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1644 (COAr). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.06-3.13 м (1H,  $CH_2$ ), 3.28-3.35 м (1H,  $CH_2$ ), 3.40-3.53 м (2H,  $CH_2$ ), 4.24 уш.с (1H, ОН), 7.55 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  9.0 Гц), 7.71 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.8 Гц), 10.16 с (1H,  $N^1H$ ), 12.25 с (1H,  $N^3H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 42.0, 57.9, 79.0 ( $C^{spiro}$ ), 112.6, 128.1, 130.5, 136.3, 137.2, 155.7 ( $C^8OH$ ), 164.9 ( $C^4=O$ ), 171.9 ( $C^7=O$ ), 183.7 ( $C=S$ ), 186.1 (COAr). Найдено, %: С 47.51; Н 2.90; N 10.68.  $C_{15}H_{12}ClN_3O_5S$ . Вычислено, %: С 47.19; Н 3.17; N 11.01.

**9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (3в)**. Выход 99%, т.пл. 192-194°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3440 (ОН), 3226 ( $C^8OH$ ), 1740, 1714, 1682 ( $C^2=S$ ,  $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1634 (COAr). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.06-3.12 м (1H,  $CH_2$ ), 3.28-3.35 м (1H,  $CH_2$ ), 3.40-3.53 м (2H,  $CH_2$ ), 4.40 уш.с (1H, ОН), 7.62 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.6 Гц), 7.70 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.3 Гц), 10.16 с (1H,  $N^1H$ ), 12.25 с (1H,  $N^3H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 42.0, 57.9, 79.0 ( $C^{spiro}$ ), 112.5, 126.2, 130.6, 131.0, 131.1, 136.7, 155.9 ( $C^8OH$ ), 164.9 ( $C^4=O$ ), 171.9 ( $C^7=O$ ), 183.7 ( $C=S$ ), 186.2 (COAr). Найдено, %: С 42.63; Н 2.51; N 9.49.  $C_{15}H_{12}BrN_3O_5S$ . Вычислено, %: С 42.27; Н 2.84; N 9.86.

**8-Гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-9-(4-метилбензоил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]**

**нон-8-ен-4,7-дион (3г)**. Выход 98%, т.пл. 197-199°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3418 ш (ОН), 3270 ш (NH), 3167 ш ( $C^8OH$ ), 1754, 1717, 1672 ( $C^2=S$ ,  $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1620 (COAr). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.38 с (1H,  $CH_3$ ), 3.05-3.12 м (1H,  $CH_2$ ), 3.29-3.36 м (1H,  $CH_2$ ), 3.40-3.54 м (2H,  $CH_2$ ), 4.41 уш.с (1H, ОН), 7.30 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.1 Гц), 7.62 д (2H,  $H_{аром}$ ,  $J$  8.1 Гц), 10.20 с (1H,  $N^1H$ ), 12.26 с (1H,  $N^3H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 21.1, 42.1, 57.9, 79.1 ( $C^5$ ), 113.7, 128.6, 128.9, 134.8, 143.0, 164.9 ( $C^4=O$ ), 171.8 ( $C^7=O$ ), 183.8 ( $C=S$ ), 187.2 (COAr). Найдено, %: С 53.52; Н 3.87; N 11.37.  $C_{16}H_{15}N_3O_5S$ . Вычислено, %: С 53.18; Н 4.18; N 11.63.

**9-(2-Нафтоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксиэтил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (3д)**. Выход 94%, т.пл. 168-170°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3268 ш (NH), 3168 ш ( $C^8OH$ ), 1757, 1705, 1653 ( $C^2=S$ ,  $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1612 (COAr). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.07-3.14 м (1H,  $CH_2$ ), 3.32-3.39 м (1H,  $CH_2$ ), 3.43-3.57 м (2H,  $CH_2$ ), 4.47 уш.с (1H, ОН), 7.56-7.68 м (2H,  $H_{аром}$ ), 7.73-7.78 м (1H,  $H_{аром}$ ), 7.94-8.06 м (3H,  $H_{аром}$ ), 8.35 д (1H,  $H_{аром}$ ,  $J$  1.0 Гц), 10.24 с (1H,  $N^1H$ ), 12.24 с (1H,  $N^3H$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 42.0, 57.9, 79.3 ( $C^{spiro}$ ), 111.8, 124.7, 125.2, 126.6, 127.4, 127.6, 128.1, 128.8, 129.1, 130.2, 131.8, 134.7, 135.1, 165.4 ( $C^4=O$ ), 172.2 ( $C^7=O$ ), 183.7 ( $C=S$ ), 187.0 (COAr). Найдено, %: С 57.41; Н 3.83; N 10.55.  $C_{19}H_{15}N_3O_5S$ . Вычислено, %: С 57.42; Н 3.80; N 10.57.

**9-Бензоил-8-гидрокси-6-(2-гидроксипропил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (3е)**. Выход 97%, т.пл. 235-237°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3463 ш (ОН), 3276 ш (NH), 3189 ш ( $C^8OH$ ), 1743, 1716, 1683 ( $C^2=S$ ,  $C^4=O$ ,  $C^7=O$ ), 1633 (COAr). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.03 д (3H,  $CH_3$ ,  $J$  5.9 Гц), 2.88-2.99 м (1H,



CH<sub>2</sub>), 3.19-3.29 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.73-3.88 м (1H, CH), 4.87 уш.с (1H, OH), 7.49 т (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 6.8 Гц), 7.60 т (1H, H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.70 д (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 7.1 Гц), 10.25 с (1H, N<sup>1</sup>H), 12.29 с (1H, N<sup>3</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 20.9, 48.6, 63.9, 79.1 (C<sup>spiro</sup>), 128.1, 128.8, 132.6, 137.5, 154.5 (C<sup>8</sup>OH), 165.3 (C<sup>4</sup>=O), 171.8 (C<sup>7</sup>=O), 183.7 (C=S), 187.7 (COAr). Найдено, %: С 53.56; Н 3.81; N 11.33. C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 53.18; Н 4.18; N 11.63.

**8-Гидрокси-6-(2-гидроксипропил)-2-тиоксо-9-(4-хлорбензоил)-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (3ж).** Выход 84%, т.пл. 230–232°C (толуол). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3460 ш (OH), 3355, 3235 ш (NH), 3110 ш (C<sup>8</sup>OH), 1761, 1716, 1668 (C<sup>2</sup>=S, C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1638 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.03 д (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 6.4 Гц), 2.95 дд (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 13.8 Гц, 7.7 Гц), 3.20 дд (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 13.7 Гц, 5.9 Гц), 3.74-3.89 м (1H, CH), 4.35 уш.с (1H, OH), 7.52 д (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.73 д (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 7.6 Гц), 10.09 с (1H, N<sup>1</sup>H), 12.11 с (1H, N<sup>3</sup>H). Найдено, %: С 48.97; Н 3.24; N 10.25. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 48.55; Н 3.57; N 10.62.

**9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-6-(2-гидроксипропил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (3з).** Выход 92%, т.пл. 233–235°C (толуол). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3454 ш (OH), 3224 ш (C<sup>8</sup>OH), 1741, 1714, 1680 (C<sup>2</sup>=S, C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1635 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.03 д (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 6.1 Гц), 2.96 дд (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 14.7 Гц, 8.1 Гц), 3.25 дд (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 14.2 Гц, 7.6 Гц), 3.74-3.88 м (1H, CH), 5.03 уш.с (1H, OH), 7.63 д (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 8.6 Гц), 7.71 д (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 8.3 Гц), 10.17 с (1H, N<sup>1</sup>H), 12.24 с (1H, N<sup>3</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 20.8, 48.5, 63.9, 79.0 (C<sup>spiro</sup>), 112.9, 126.3, 130.6, 131.1, 136.6, 155.2 (C<sup>8</sup>OH), 165.1 (C<sup>4</sup>=O), 171.9 (C<sup>7</sup>=O), 183.6

(C=S), 186.5 (COAr). Найдено, %: С 43.95; Н 2.91; N 9.32. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 43.65; Н 3.21; N 9.54.

**8-Гидрокси-6-(2-гидроксипропил)-9-(4-метилбензоил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (3и).** Выход 92%, т.пл. 210–212°C (толуол). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3454 ш (OH), 3269 ш, 3222 ш (NH), 3182 ш (C<sup>8</sup>OH), 1742, 1717, 1683 (C<sup>2</sup>=S, C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1628 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.04 д (3H, CH<sub>3</sub>, *J* 4.6 Гц), 2.38 с (1H, CH<sub>3</sub>), 2.88-2.98 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.23-3.28 м (1H, CH<sub>2</sub>), 3.74-3.88 м (1H, CH), 4.61 уш.с (1H, OH), 7.29 д (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 6.6 Гц), 7.62 д (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 6.8 Гц), 10.19 с (1H, N<sup>1</sup>H), 12.22 с (1H, N<sup>3</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 20.8, 21.1, 48.5, 63.9, 79.5 (C<sup>spiro</sup>), 113.6, 128.5, 128.9, 134.8, 143.0, 153.8 (C<sup>8</sup>OH), 165.3 (C<sup>4</sup>=O), 171.7 (C<sup>7</sup>=O), 183.6 (C=S), 187.2 (COAr). Найдено, %: С 54.79; Н 4.25; N 10.87. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 54.39; Н 4.56; N 11.19.

**9-Бензоил-8-гидрокси-6-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4,4]нон-8-ен-4,7-дион (3к).** Выход 90%, т.пл. 178–180°C (толуол). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3412 (OH), 3264 (NH), 3190 (C<sup>8</sup>OH), 1785, 1700, 1686 (C<sup>2</sup>=S, C<sup>4</sup>=O, C<sup>7</sup>=O), 1623 (COAr). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 1.35 уш.с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.56 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 10.8 Гц), 3.81 д (1H, CH<sub>2</sub>, *J* 10.3 Гц), 4.83 уш.с (1H, OH), 7.49 т (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.60 т (1H, H<sub>аром</sub>, *J* 7.3 Гц), 7.67 д (2H, H<sub>аром</sub>, *J* 6.8 Гц), 10.26 с (1H, N<sup>1</sup>H), 12.20 с (1H, N<sup>3</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м.д.: 21.2, 21.5, 61.7, 64.9, 79.8 (C<sup>spiro</sup>), 114.0, 128.0, 128.7, 132.6, 137.7, 152.7 (C<sup>8</sup>OH), 165.7 (C<sup>4</sup>=O), 172.8 (C<sup>7</sup>=O), 183.3 (C=S), 188.1 (COAr). Найдено, %: С 54.42; Н 4.54; N 11.17. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S. Вычислено, %: С 54.39; Н 4.56; N 11.19.

**9-(4-Хлорбензоил)-8-гидрокси-6-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиرو[4.4]non-8-en-4,7-дион (3л).** Выход 92%, т.пл. 184–186°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3588 (OH), 3101 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 3248 (NH), 1753, 1712, 1686 ( $\text{C}^2=\text{S}$ ,  $\text{C}^4=\text{O}$ ,  $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1638 (COAr). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.34 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.55 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  10.3 Гц), 3.80 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  10.3 Гц), 4.80 уш.с (1H, OH), 7.55 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.66 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 10.22 с (1H,  $\text{N}^1\text{H}$ ), 12.18 с (1H,  $\text{N}^3\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 21.1, 21.5, 61.7, 64.9, 79.7( $\text{C}^{\text{spiro}}$ ), 113.3, 125.2, 128.1, 128.1, 128.8, 130.5, 136.6, 137.2, 165.8( $\text{C}^4=\text{O}$ ), 172.8 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 183.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 186.6 (COAr). Найдено, %: С 49.84; Н 3.95; N 10.28.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: С 49.82; Н 3.94; N 10.25.

**9-(4-Бромбензоил)-8-гидрокси-6-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]non-8-en-4,7-дион (3м).** Выход 91%, т.пл. 188–191°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3586 (OH), 3117 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 3248 (NH), 1753, 1712, 1687 ( $\text{C}^2=\text{S}$ ,  $\text{C}^4=\text{O}$ ,  $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1640 (COAr). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.34 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.54 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  10.8 Гц), 3.80 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  10.3 Гц), 4.86 уш.с (1H, OH), 7.58 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 7.71 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  8.8 Гц), 10.23 с (1H,  $\text{N}^1\text{H}$ ), 12.20 с (1H,  $\text{N}^3\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 21.1, 21.5, 61.7, 64.9, 79.6( $\text{C}^{\text{spiro}}$ ), 113.5, 125.2, 126.4, 128.8, 130.6, 131.1, 136.8, 153.6( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 165.6 ( $\text{C}^4=\text{O}$ ), 172.7 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 183.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 186.9 (COAr). Найдено, %: С 44.98; Н 3.52; N, 9.53.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrN}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: С 44.95; Н 3.55; N, 9.25.

**8-гидрокси-6-(1-гидрокси-2-метилпропан-2-ил)-9-(4-метилбензоил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]non-8-en-4,7-дион (3н).** Выход 85%, т.пл. 182–184°C (толуол). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3594 (OH), 3259 (NH), 3115 ( $\text{C}^8\text{OH}$ ), 1752, 1709, 1687 ( $\text{C}^2=\text{S}$ ,  $\text{C}^4=\text{O}$ ,  $\text{C}^7=\text{O}$ ), 1634 (COAr). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.34 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.55 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  10.8 Гц), 3.81 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  10.3 Гц), 4.75 уш.с (1H, OH), 7.29 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.8 Гц), 7.58 д (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ,  $J$  7.8 Гц), 10.26 с (1H,  $\text{N}^1\text{H}$ ), 12.19 с (1H,  $\text{N}^3\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 21.1, 21.1, 21.5, 61.7, 64.9, 79.8( $\text{C}^{\text{spiro}}$ ), 114.4, 125.2, 128.6, 128.8, 128.9, 135.0, 143.1, 152.0, 165.7 ( $\text{C}^4=\text{O}$ ), 172.7 ( $\text{C}^7=\text{O}$ ), 183.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 187.7 (COAr). Найдено, %: С 55.57; Н 4.90; N 10.77.  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ . Вычислено, %: С 55.52; Н 4.92; N 10.79.

### Заключение

Разработан удобный препаративный метод синтеза замещенных спиро-соединений псевдо-тиогидантоинового ряда, а именно 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиалкил)-2-имино-1-тиа-3,6-диаза Spiro[4.4]non-8-en-4,7-дионов **2** взаимодействием 8-ароил-3,4-дигидропирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-три-онов с тиомочевинной в полярном растворителе (этилацетате) при комнатной температуре, а также метод синтеза замещенных спиро-соединений тиогидантоинового ряда с хорошими выходами, а именно 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиалкил)-2-тиоксо-1,3,6-триазаспиро[4.4]non-8-en-4,7-дионов **3** кипячением растворов 9-ароил-8-гидрокси-6-(2-гидроксиалкил)-2-имино-1-тиа-3,6-диаза Spiro[4.4]non-8-en-4,7-дионов **2** в высококипящем растворителе (толуоле).

## Список источников

1. *Konnert L., Lamaty F., Martinez J., et al.* Recent advances in the synthesis of hydantoins: the state of the art of a valuable Scaffold // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117, №. 23. P. 13757–13809. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00067>
2. *World Health Organization Model List of Essential Medicines, 23st List.* URL: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-MHP-HPS-EML-2023.02> (дата обращения 5.03.2025).
3. *Krause T., Gerbershagen, M. U., Fiege M., et al.* Dantrolene – a review of its pharmacology, therapeutic use and new developments // *Anaesthesia*. 2004., V. 59, № 4. P. 364–373. 4. *Cereghino J.J., Brock J.T., Van Meter J.C., et al.* Evaluation of albutoin as an antiepileptic drug // *Clinical Pharmacology and Therapeutics*. 1974. V. 15, №. 4. P. 406–416. <https://doi.org/10.1002/cpt1974154406>
5. *Bianchini D., Lorente D., Rodriguez-Vida A., et al.* Antitumour activity of enzalutamide (MDV3100) in patients with metastatic castration-resistant prostate cancer (CRPC) pre-treated with docetaxel and abiraterone // *European Journal of Cancer*. 2014. V. 50, №. 1. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.ejca.2013.08.020>
6. *Ulrich H., Sayigh A.A.R.* The reaction of oxalyl chloride with substituted ureas and thioureas // *The Journal of Organic Chemistry*. 1965. V. 30, №. 8. P. 2781–2783. <https://doi.org/10.1021/jo01019a067>
7. *Schaumann E., Grabley S.* Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen. XVI. Umsetzung von 3-Dimethylamino-2-phenyl-2H-azirinen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1978. V. 1978, № 10. P. 1568–1585. <https://doi.org/10.1002/jlac.197819781004>
8. *Yamagishi M., Ozaki K.-i., Yamada Y., et al.* Quinazolin-2-ones Having a Spirohydantoin Ring. III. A General and Efficient Synthesis of 3'-Substituted Spiro(imidazolidine-4,4'(1'H)-quinazoline)-2,2',5(3'H)-triones. // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. 1991. V. 39, №. 7. P. 1694–1698.
9. *El-Aasar N.K., Saied K.F.* Synthesis of new thiazolidine and imidazolidine derivatives of pharmacological interest // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2008. V. 45, №. 3. P. 645–652. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570450302>
10. *Makarenko A.G., Parkhomenko P.I., Rozhenko A.B., et al.* Rearrangement of 2-iminoperhydrothieno-[3,4-d]-thiazole-5,5-dioxides // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1994. V. 30, №. 9. P. 1106–1109. <https://doi.org/10.1007/BF01171175>
11. *Fathalla W.M., Pazdera P.* Synthesis of Heterocyclic Skeletons by the Reaction of N1-(2-Cyanophenyl)-benzimidoyl Chloride with Thioamides // *Molecules*. 2002. V. 7, №. 1. P. 96–103.
12. *Briel D., Aurich R., Egerland U., et al.* Synthese substituierter 6-Phenylpyrazolo[3,4-d]pyrimidine mit potenziell Adenosin-A2A-antagonistischer Wirkung // *Die Pharmazie – An International Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2005. V. 60, №. 10. P. 732–735.
13. *Hilmy K.M.H., Soliman D.H., Shahin E.B.A., et al.* Design, synthesis and evaluation of novel diaryl pyrrolopyrimidine and pyrrolothiazine derivatives as inhibitors of tumor necrosis factor stimulated gene-14 (TSG-14) production // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2014. V. 78, №. 6. P. 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.03.068>

14. Belikov M.Y., Fedoseev S.V., Ievlev M.Y., et al. Rearrangement of 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles in the directed synthesis of aryl-substituted 2-(3-cyano-5-hydroxy-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene)malononitriles // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017. V. 53, № 9. P. 1057–1060. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2170-1>

15. Kobelev A.I., Tretyakov N.A., Stepanova E.E., et al. Facile regiodivergent synthesis of spiro pyrrole-substituted pseudothiohydantoins and thiohydantoins via reaction of [e]-fused 1H-pyrrole-2,3-diones with thiourea // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2019. V. 15. P. 2864–2871.

16. Третьяков Н.А., Дмитриев М.В., Масливец А.Н. Синтез пирроло[2,1-с][1,4]оксазин-1,6,7-трионов взаимодействием 3-метиленморфолин-2-онов с оксалилхлоридом // *Журнал органической химии*. 2020. Т. 56, № 8. С. 1203–1210. <https://doi.org/10.31857/S0514749220080066>

#### Информация об авторах

**Никита Алексеевич Третьяков**, кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), [nik\\_tretyak@psu.ru](mailto:nik_tretyak@psu.ru).

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

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 5 марта 2025 г.; принята к публикации 19 марта 2025 г.*

#### References

1. Konnert, L., Lamaty, F., Martinez, J. and Colacino, E. (2017) Recent Advances in the Synthesis of Hydantoins: The State of the Art of a Valuable Scaffold, *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 23, pp. 13757–13809.
2. World Health Organization Model List of Essential Medicines, 23st List (2023), available at: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-MHP-HPS-EML-2023.02> / (Accessed 5 March 2025).
3. Krause, T., Gerbershagen, M. U., Fiege, M., Weißhorn, R. and Wappler, F. (2004) Dantrolene – a review of its pharmacology, therapeutic use and new developments, *Anaesthesia*, vol. 59, no. 4. pp.364–373.
4. Cereghino, J.J., Brock, J.T., Van Meter, J.C., Kiffin Penry, J., Smith, L.D., Fisher, P. and Ellenberg, J. (1974) Evaluation of albutoin as an antiepileptic drug, *Clinical Pharmacology and Therapeutics*, vol. 15, no. 4. pp. 406–416.
5. Bianchini D., Lorente D., Rodriguez-Vida A., Omlin A., Pezaro C., Ferraldeschi R., Zivi A., Attard G., Chowdhury S. and de Bono J. S. (2014) Antitumour activity of enzalutamide (MDV3100) in patients with metastatic castration-resistant prostate cancer (CRPC) pre-treated with docetaxel and abiraterone, *European Journal of Cancer*, vol. 50, no. 1. pp. 78–84.
6. Ulrich, H. and Sayigh, A.A.R.(1965) The reaction of oxalyl chloride with substituted ureas and thioureas, *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 30, no. 8, pp. 2781–2783.
7. Schaumann, E. and Grabley, S. (1978) Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen, XVI. Umsetzung von 3-Dimethylamino-2-phenyl-2H-azirinen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 1978, pp. 1568–1585 (in German).

8. Yamagishi, M., Ozaki, K.-i., Yamada, Y., Da-Te, T., Okamura, K. and Suzuki, M. (1991) Quinazolin-2-ones Having a Spirohydantoin Ring. III. A General and Efficient Synthesis of 3'-Substituted Spiro(imidazolidine-4,4'(1'H)-quinazoline)-2,2',5(3'H)-triones, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 39, no. 7, pp. 1694–1698.
9. El-Aasar, N.K. and Saied, K. F. (2008) Synthesis of new thiazolidine and imidazolidine derivatives of pharmacological interest, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 45, no. 3, pp. 645–652.
10. Makarenko, A.G., Parkhomenko, P.I., Rozhenko, A.B., Grigor'ev, A.A., Rybakova, M.V. and Bezuglyi, Y.V. (1994) Rearrangement of 2-iminoperhydrothieno-[3,4-d]-thiazole-5,5-dioxides, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 30, no. 9, pp. 1106–1109.
11. Fathalla, W.M. and Pazdera, P. (2002) Synthesis of Heterocyclic Skeletons by the Reaction of N1-(2-Cyanophenyl)-benzimidoyl Chloride with Thioamides, *Molecules*, vol. 7, no. 1, pp. 96–103.
12. Briel, D., Aurich, R., Egerland, U. and Unverferth, K. (2005) Synthese substituierter 6-Phenylpyrazolo[3,4-d]pyrimidine mit potenziell Adenosin-A2A-antagonistischer Wirkung, *Die Pharmazie – An International Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 60, no.10, pp. 732–735. (in German)
13. Hilmy, K.M.H., Soliman, D.H., Shahin, E.B.A., El-Deeb, H.S. and El-Kousy, S.M. (2014) Design, synthesis and evaluation of novel diaryl pyrrolopyrimidine and pyrrolothiazine derivatives as inhibitors of tumor necrosis factor stimulated gene-14 (TSG-14) production, *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 78, no. 6, pp. 419–424.
14. Belikov, M.Y., Fedoseev, S.V., Ievlev, M.Y. and Ershov, O.V. (2017) Rearrangement of 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracarbonitriles in the directed synthesis of aryl-substituted 2-(3-cyano-5-hydroxy-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene)malononitriles, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 53, no.9, pp. 1057–1060.
15. Kobelev, A.I., Tretyakov, N.A., Stepanova, E.E., Dmitriev, M.V., Rubin, M. and Maslivets, A.N. (2019) Facile regiodivergent synthesis of spiro pyrrole-substituted pseudothiohydantoins and thiohydantoins via reaction of [e]-fused 1H-pyrrole-2,3-diones with thiourea, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, vol. 15, pp.2864–2871.
16. Tretyakov, N.A., Dmitriev, M.V. and Maslivets, A.N. (2020) Synthesis of Pyrrolo[2,1-c][1,4]oxazine-1,6,7-triones by the Reaction of 3-Methylenemorpholin-2-ones with Oxalyl Chloride, *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol. 56, no.8, pp.1367–1373. (in Russian)

#### Information about the authors

**Nikita A. Tretyakov**, Candidate of Chemistry Science, Associate Professor, Department of organic chemistry, Perm State University, (15, Bukirev st., Perm, 614990, Russia), nik\_tretyak@psu.ru.

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

#### Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 5 March 2025; accepted 19 March 2025*

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ —

Научная статья

УДК 669.017:620.197

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-46-55>

**Потенциостатическое исследование алюминиевого проводникового сплава AlV0.1, легированного лантаном в среде раствора хлорида натрия**

Изатулло Наврузович Ганиев<sup>1</sup>, Дилафруз Киромиддиновна Азизова<sup>2</sup>, Шахром Шукурбоевич Окилов<sup>1</sup>, Хайрулло Махмудхонович Ходжаназаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан

**Аннотация.** В статье приведены результаты потенциостатического исследования алюминиевого проводникового сплава AlV0.1 с лантаном в среде водного раствора хлорида натрия с концентрацией 0,03; 0,3 и 3,0 мас. %, при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Добавка лантана к алюминиевому сплаву AlV0.1 составляла 0,01–1,0 мас. %. Показано, что легирование лантаном указанного сплава снижает скорость его коррозии на 10–16 %, что сопровождается сдвигом электрохимических потенциалов в область положительных значений. Рост концентрации хлорида натрия в водном растворе способствует увеличению скорости коррозии сплавов не зависимо от их состава и смещению электрохимических потенциалов в отрицательном направлении оси ординат.

**Ключевые слова:** потенциостатический метод, алюминиевый проводниковый сплав AlV0.1, лантан, электрохимическое поведение, водный раствор NaCl, скорость коррозии, потенциал свободной коррозии

**Для цитирования:** Ганиев И.Н., Азизова Д.К., Окилов Ш.Ш., Ходжаназаров Х.М. Потенциостатическое исследование алюминиевого проводникового сплава AlV0.1, легированного лантаном в среде раствора хлорида натрия // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2025. Т. 15, № 1. С. 46–55. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-46-55>

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-46-55>

**Potentiostatic study of aluminum conductor alloy AlV0.1 doped with lanthanum in sodium chloride solution**

Izzatullo Ganiev<sup>1</sup>, Dilafruz Azizova<sup>2</sup>, Shahrom Okilov<sup>1</sup>, Khayrullo Khodzhanazarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V.I. Nikitin Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan

<sup>2</sup> S.U. Umarov Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan

**Abstract.** The article presents the results of a potentiostatic study of the aluminum conductive alloy AlV0.1 with lanthanum in an aqueous sodium chloride solution with a concentration of 0,03; 0,3 and 3,0 wt. %, at a potential scan rate of 2 mV/s. The addition of lanthanum to the aluminum alloy AlV0.1 was 0,01–1,0 wt. %. It is shown that alloying this alloy with lanthanum reduces its corrosion rate by 10–16%, which is accompanied by a shift in electrochemical potentials toward positive values. An increase in the concentration of sodium chloride in an aqueous solution contributes to an increase in the corrosion rate of alloys regardless of their composition and a shift in electrochemical potentials in the negative direction of the ordinate axis.

**Keywords:** potentiostatic method, aluminum conductor alloy AlV0.1, lanthanum, electrochemical behavior, aqueous NaCl solution, corrosion rate, free corrosion potential

**For citation:** Ganiev, I.N., Azizova, D.K., Okilov, Sh.Sh. and Khodzhanazarov, Kh.M. (2025) Potentiostatic study of aluminum conductor alloy AlV0.1 doped with lanthanum in sodium chloride solution, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 15, no. 1, pp. 46–55. (in Russ.) <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2025-1-46-55>

Наиболее важные области применения алюминиевых сплавов в настоящее время авиационная и ракетная техника. Алюминий – один из самых распространённых (8,8% в земной коре), а потому и доступных элементов. Он является первым металлом, который был использован в авиации в качестве конструкционного материала. В настоящее время алюминиевые сплавы в конструкции самолётов занимают около 60%. Производство алюминия и количество применяемых сплавов росло вместе с развитием авиации [1].

Одним из путей увеличения прочности алюминиевых проводов является их легирование. Легирующие элементы должны обеспечить рост прочности при достаточно высокой электропроводности. Как правило, примеси повышают прочность алюминия и в то же время понижают его электропроводность. Можно, конечно, выбрать примеси, которые, повышая механические свойства алюминия, мало снижают его проводимость, и вводить их с целью увеличения прочности алюминия [2].

Алюминий и сплавы на его основе являются конструкционными и проводниковыми материалами, и нашли широкое применение в электротехнике. Для алюминия, как проводникового материала, характерны такие характеристики, как тепло- и электропроводность, так как он является вторым наиболее широко технически применяемым металлом (на первом месте находится медь). Кроме того, известно, что у алюминия низкая плотность, высокая коррозионностойкость в атмосферных условиях, а также ему характерна высокая стойкость к воздействию агрессивных химических веществ [3,4].

В настоящее время применение алюминиевых сплавов становится всё более разнообраз-

ным. Неуклонно расширяется использование конструкционных сплавов в машиностроении, судостроении, на транспорте, в строительстве, и других отраслях. Чистый алюминий и малолегированные сплавы находят всё большее применение в электротехнике, быту, пищевой промышленности [5].

Ванадий вводят в сплавы алюминия с помощью лигатур, которые получают двумя основными способами: сплавлением чистых компонентов и восстановлением легирующего металла из его соединений [6].

Небольшие добавки ванадия к алюминию (0,1 мас. %) сдвигают стационарный потенциал алюминия в положительную область на 250 мВ. Потенциалы репассивации ( $E_{pen.}$ ) и питтингообразование ( $E_{n.o.}$ ) не меняются при легировании алюминиевая ванадием. При добавке до 3% ванадия несколько снижается значение тока коррозии и лишь при максимальной добавке 5% ванадия ток коррозии увеличивается до значения  $0,007 \text{ А/м}^2$  [7].

В литературе имеются сведения о влиянии добавки ванадия на различные свойства алюминия. В справочнике [8] сообщается, об увеличении удельного электросопротивления в пределах области растворимости ванадия в алюминий причем прирост составляет  $0,4-0,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  от каждого вводимого 0,1% ванадия. Описана температурная зависимость электросопротивления. Магнитная восприимчивость при добавке в сплав алюминия 1,0% ванадия уменьшается на 15%. Добавка ванадия существенно не повышает механические свойства, наблюдается небольшой прирост прочности от малых присадок ванадия, вероятно, вследствие измельчения зерна. Повышение жаропрочности объясняется, по-видимому, при-

сутствием тонкодисперсной окиси. Каждый вводимый 1% ванадия увеличивает модуль упругости на  $2250 \text{ Мн/м}^2$ . Ванадий способствует повышению температуры рекристаллизации алюминия. Упрочняющее старение пересыщенных сплавов Al–V (полученных методом закалки из жидкого состояния) происходит только при повышенных температурах [7].

Растворимость лантана в твердом алюминии составляет 0,05 мас. % при  $642^\circ\text{C}$ , снижается до 0,03% при  $627^\circ\text{C}$  и менее чем до 0,01% при  $527^\circ\text{C}$ . Соединение  $\text{LaAl}_4$  имеет две полиморфные формы, для которых предложено несколько кристаллических структур. Параметр решетки, электросопротивление твердость, прочность и относительное удлинение алюминия существенно не изменяются при введении добавок лантана, а термообработка не оказывает большого влияния на свойства [7].

Лантан, как и другие редкоземельные элементы, может оказывать значительное влияние на свойства алюминиевых сплавов. Лантан способствует снижению скорости коррозии алюминиевых сплавов, особенно в средах с высокой концентрацией хлоридов. Это связано с сдвигом электрохимических потенциалов в положительную область. Добавка лантана может улучшить прочность и ударную вязкость сплавов. Это связано с формированием новых фаз и улучшением микроструктуры. Лантан способствует формированию мелкозернистой структуры и улучшению однородности сплава. Это может улучшить пластические свойства и обрабатываемость материала. Лантан может снижать температуру, при которой происходит деформация сплава, что может быть полезно при термической обработке и обработке давлением. Эти свойства делают лантан ценным легирующим

элементом для различных применений алюминиевых сплавов, особенно в авиастроении и электротехнике [8, 9].

Целью данного сообщения является исследование анодного поведения сплава алюминия с 0,1 мас. % ванадием ( $\text{AlV0.1}$ ), легированного лантаном в среде раствора хлорида натрия различной концентрации.

### Материалы и методы исследования

Для получения тройных сплавов использован алюминиевый сплав  $\text{AlV0.1}$ , полученный из алюминия марки А6 (ГОСТ 21631-2019) и металлического ванадия марки ВМ-1 99,9% (ГОСТ ТУ 48-4-272-73), который легировали металлическим лантаном марки ЛаМ-1 (ГОСТ 48-4-218-72) в шахтной лабораторной печи типа СШОЛ при температуре  $800\text{--}850^\circ\text{C}$ . Содержание лантана в исходном сплаве варьировалось в пределах 0,01–1,0 мас. %. Химический анализ компонентов сплавов выполнялся в Центральной заводской лаборатории ОАО «ТалКо» (г. Турсунзоде, Республика Таджикистан). Из полученных сплавов для исследования электрохимических свойств отливались в графитовую изложницу цилиндрические образцы диаметром 8 мм, длиной 140 мм (рис. 1)

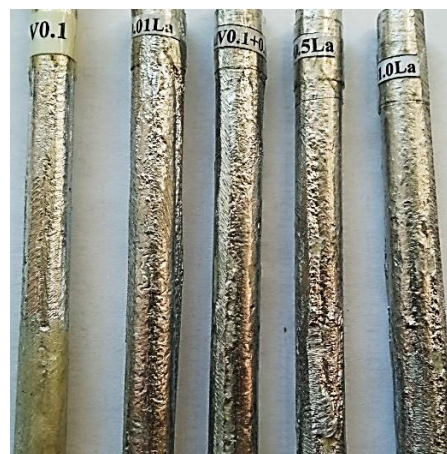


Рис. 1. Образцы из алюминиевого проводникового сплава  $\text{AlV0.1}$ , легированного лантаном



Для изучения электрохимических свойств сплавов применяли потенциостатический метод исследования, подробно описанный в работах [10–15]. Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, в среде раствора хлорида натрия. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, вспомогательным – платиновый.

Учитывая то, что на величину потенциала существенно влияет подготовка рабочей поверхности образцов (электрода), измерения потенциала во времени на объектах проводились при двух различных видах обработки.

При механической подготовке поверхность зачищалась наждачной бумагой, последовательно переходя от крупной к мелкой (№2-00), а затем промывалась дистиллированной водой, полировалась на влажной фильтровальной бумаге и сушилось на воздухе. По другой методике после механической обработки проводилась химическая обработка электрода, включающая в себя обезжиривание в 10 %-ной серной кислоте в течение 1 мин., а затем катодная поляризация в течение 20 мин. при плотности поляризующего тока 2 мА/см<sup>2</sup>, с целью удаления оксидов с поверхности электрода.

При этом было показано, что через определённый промежуток времени потенциал свободной коррозии (бестоковый потенциал) принимает постоянное значение независимо от характера предварительной подготовки электрода.

Отсюда нами подготовка поверхности электрода проводилась первым методом, т.е. механической обработкой, при снятии потенциодинамических кривых, также проводилось катод-

ная поляризация поверхности электрода для удаления оксидов с поверхности. Ниже приводится подробная методика снятия поляризационных кривых сплавов в среде раствора хлорида натрия на примере алюминиевого сплава AlV0.1 в 3 %-ном растворе хлорида натрия (рис. 2).

При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питингообразования (рис. 2, кривая I).

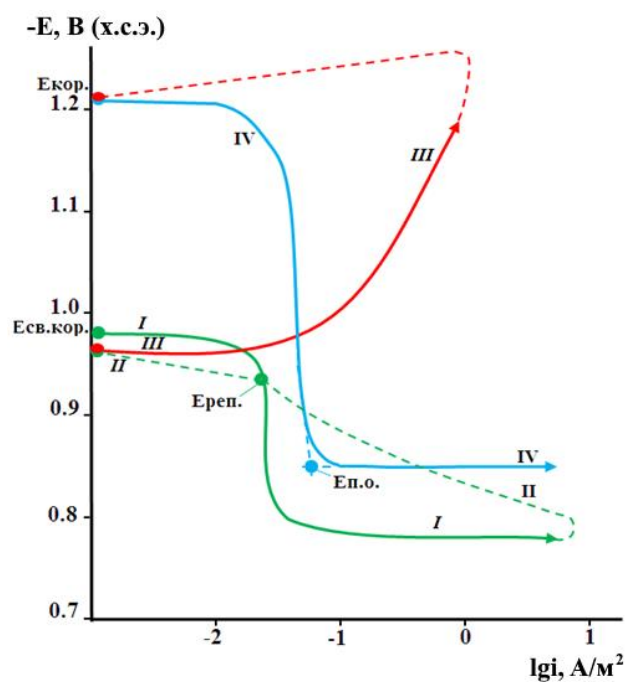


Рис. 2. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая алюминиевого проводников сплава AlV0.1 в среде раствора 3,0%-ного NaCl

Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 2, кривые II и III) до потенциала (–1,2 В), в результате чего происходило растворение плёнки оксида.

Наконец, образцы поляризовали снова в положительном направлении, получив анодные поляризационные кривые сплавов (рис. 2, кри-

вая IV). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

- $E_{ст.}$  или  $E_{св.кор.}$  – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;
- $E_{р.п.}$  – потенциал репассивации;
- $E_{п.о.}$  – потенциал питтингообразования;
- $E_{кор.}$  – потенциал коррозии;
- $i_{кор.}$  – ток коррозии.

Учитывая, что в нейтральных средах процесс коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода, расчёт тока коррозии проводили из катодной ветви потенциодинамических кривых, с учётом тафеловской константы равной 0,12 В.

Скорость коррозии  $K$  определяли по току коррозии ( $i_{кор.}$ ) по формуле

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где  $k = 0,335 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$  – электрохимический эквивалент алюминия.

### Результаты и их обсуждение

Исследование коррозионно-электрохимических свойств сплавов проводили согласно рекомендациям ГОСТ 9.017-74 в среде раствора 3,0%-ного NaCl (заменилителя морской воды) с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводниковой сплава AIV0.1, легированного лантаном.

Результаты исследования потенциала свободной коррозии алюминиевого проводниковой сплава AIV0.1, легированного лантаном, в трёх средах электролита NaCl представлены на рис. 3. Микролегирование алюминиевого проводниковой сплава AIV0.1 лантаном способствует смещению потенциала свободной коррозии в область положительных значений во всех трёх изученных средах электролита.

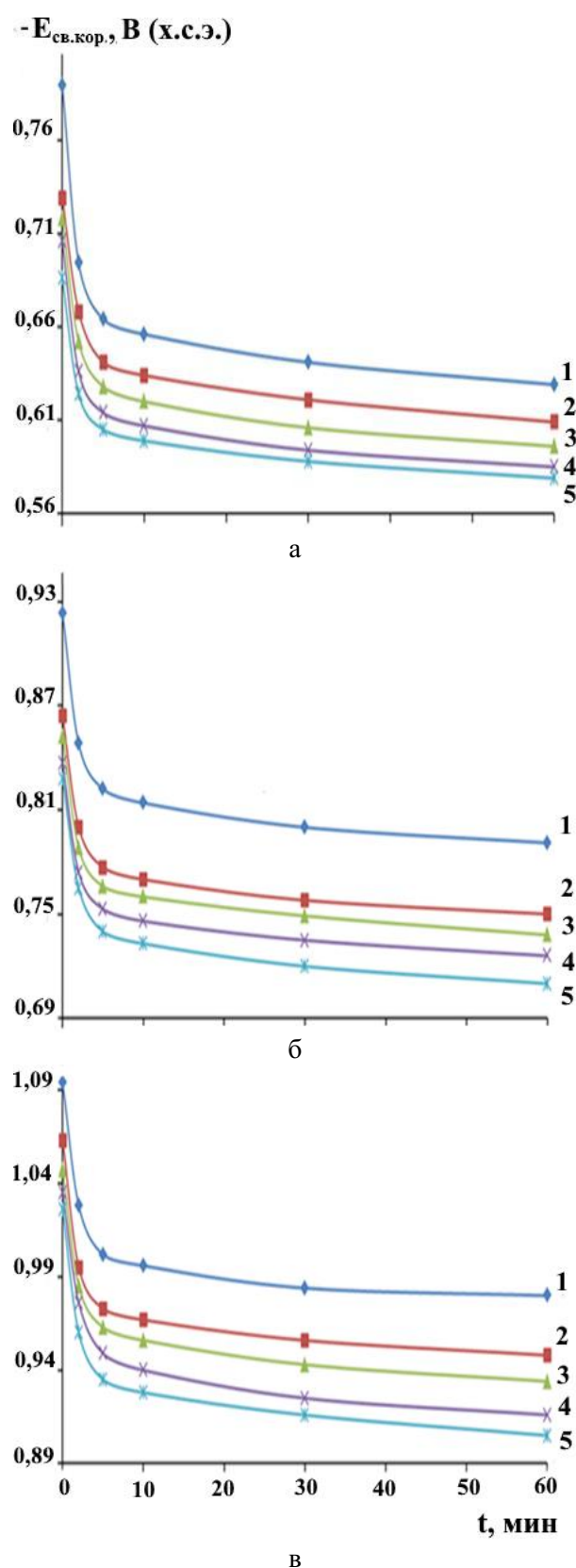


Рис. 3. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}$ , В), алюминиевого проводниковой сплава AIV0.1 (1), содержащего лантан, мас. %: 0,01(2); 0,05(3); 0,1(4); 1,0(5), в среде раствора 0,03% (а), 0,3% (б) и 3,0 % (в) NaCl

Особенно ускоренно потенциал свободной коррозии смещается в положительную область у легированных лантаном сплавов по сравнению с исходным алюминиевым проводниковым

го сплава AlV0.1 (рис. 3). Потенциал свободной коррозии алюминиевым проводниковым сплавом AlV0.1 от содержания лантана также смещается в положительную область.

Таблица.

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) алюминиевого проводникового сплава AlV0.1, легированного лантаном, в среде раствора NaCl

Среда NaCl,	Содержание лантана в сплаве	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		– E <sub>св.кор.</sub>	– E <sub>кор.</sub>	– E <sub>п.о.</sub>	– E <sub>р.п.</sub>	i <sub>кор</sub> ·10 <sup>2</sup> , А/м <sup>2</sup>	K·10 <sup>3</sup> , г/м <sup>2</sup> ·ч
	мас. %						
0,03	A6	0,701	1,132	0,623	0,671	6,0	20,10
	-	0,629	1,150	0,650	0,760	6,1	20,43
	0,01	0,609	1,136	0,617	0,727	5,7	19,09
	0,1	0,596	1,127	0,608	0,718	5,5	18,42
	0,5	0,585	1,118	0,599	0,709	5,3	17,75
	1,0	0,579	1,109	0,590	0,700	5,1	17,08
0,3	A6	0,756	1,163	0,661	0,701	8,0	26,80
	-	0,791	1,186	0,740	0,810	8,1	27,13
	0,01	0,750	1,149	0,692	0,787	7,7	25,79
	0,1	0,738	1,140	0,683	0,778	7,5	25,12
	0,5	0,726	1,131	0,674	0,769	7,3	24,45
	1,0	0,710	1,122	0,665	0,760	7,1	23,78
3,0	A6	0,909	1,200	0,713	0,765	9,7	32,80
	-	0,980	1,210	0,850	0,940	9,8	32,83
	0,01	0,948	1,168	0,817	0,903	9,4	31,49
	0,1	0,934	1,159	0,808	0,895	9,2	30,82
	0,5	0,916	1,150	0,799	0,887	9,0	30,15
	1,0	0,905	1,141	0,790	0,879	8,8	29,48

Результаты коррозионно-электро-химического исследования влияния добавок лантана как модификатора структуры на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlV0.1, в среде электролита NaCl обобщены в таблице. Во всех трёх исследованных средах раствора NaCl добавки лантана в сплав AlV0.1 до 1,0 мас. % способствует снижению его скорости коррозии на 10–16 %. Из таблицы также следует, что с ростом концентрации лантана в исходном сплаве и уменьшении концентрации хлорид-иона в электролите, потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смешаются в область более положительных значений.

Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlV0.1 легированного лантаном, в среде раствора 0,03, 0,3 и 3,0 %-ного NaCl представлены на рис. 4.

Исследования показывают, что во всех изученных средах раствора NaCl добавка лантана уменьшает скорость коррозии исходного сплава AlV0.1. При этом рост концентрации раствора NaCl (хлорид-иона) способствует увеличению скорости коррозии сплавов (рис. 5).

Скорость коррозии и плотность тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlV0.1 имеют минимальное значение при концентрации 1,0 мас. % лантаном.

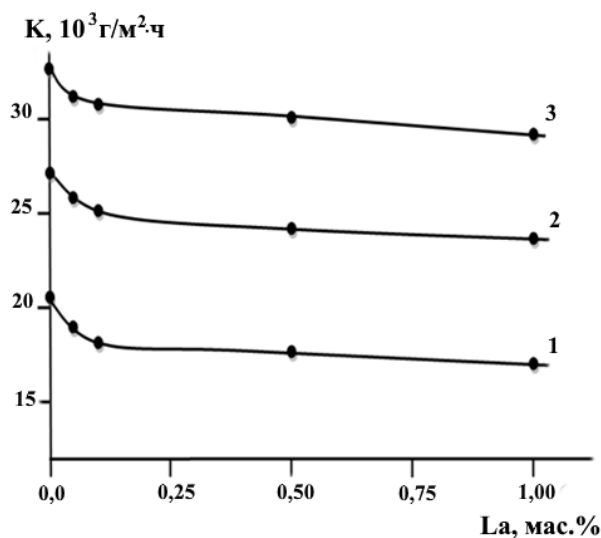


Рис. 4. Влияние добавки лантана на скорость коррозии алюминиевого проводникового сплава AlV0.1 в среде раствора 0,03 (1); 0,3 (2) и 3,0 (3) % NaCl

На рис. 5 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплава AlV0.1, содержащего различное количество лантана. Видно, что анодные кривые, относящиеся к легированным лантаном сплавам, располагаются левее, т.е. положительнее анодной кривой исходного сплава, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения алюминиевого проводникового сплава AlV0.1, при легировании его лантаном. При этом рост скорости коррозии сплавов коррелирует со сдвигом анодных кривых, в область положительных значений, в среде электролита NaCl.

Что касается алюминиевого проводникового сплава AlV0.1, легированного лантаном в твёрдом растворе алюминий с ванадием, коррози-

онная устойчивость исходного сплава при добавках лантана от 0.01 до 1.0 мас. % продолжает снижаться, в нейтральной среде электролита NaCl.

### Заключение

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlV0.1, легированного лантаном. Установлено, что легирование повышает коррозионную стойкость сплава на 10–16% в среде 0,03 %; 0,3 % и 3,0 %-ного NaCl. При этом увеличением содержания лантана наблюдается рост потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации.

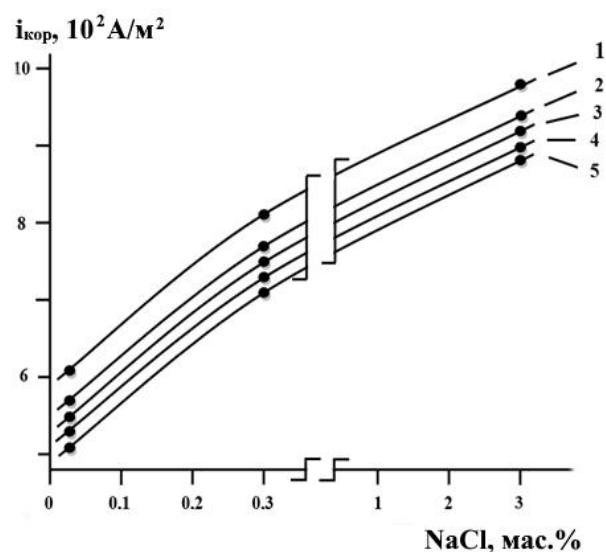


Рис. 5. Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlV0.1(1) с лантаном, мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 1,0 (5) от концентрации раствора NaCl

### Список источников

1. Усов В.В., Займовский А.С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике Том II. М.: Госэнергоиздат, 1957. 184 с.
2. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. Самара, 2013. 81 с.
3. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Киев: Комитех, 2005. 365с.

4. *Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение.* М.: Металлургия, 1979. 679 с.
5. *Алиева С.Г. Промышленные алюминиевые сплавы.* М.: Металлургия, 1984. 528 с.
6. *Васильев Е.Б., Ленская Е.В. Тенденции развития кабельной промышленности в странах Юго-Восточной Азии (Заседание Генеральной Ассамблеи АWCCA 2020) // Кабели и провода. 2021. № 1 (387). С. 35–43.*
7. *Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов.* М: Металлургия. 1979. 640 с.
8. *Денисова Э.И., Карташов В.В., Рычков В.Н. Прикладное материаловедение: металлы и сплавы.* Екатеринбург, 2018. 214 с.
9. *Шеметев Г.Ф. Алюминиевые сплавы: составы, свойства, применение.* СПб., 2012. 155с.
10. *Ганиев И.Н., Окислов Ш.Ш., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Джайлоев Ж.Х. Анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава  $SSu_3$  с калием в среде электролита NaCl // Материаловедение. 2022. № 12. С. 33-38.*
11. *Ганиев И.Н., Окислов Ш.Ш., Муллоева Н.М. Анодное поведение свинцово-сурьмяного сплава  $SSu_3$  с литием в среде электролита NaCl // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 3. С. 266-272.*
12. *Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Ганиева Н.И., и др. Анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi (“Алдрей”) с кадмием в растворе NaCl // Практика противокоррозионной защиты. 2023. Т. 28, № 4. С. 22–29.*
13. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., и др. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БЛи ( $PbSb_{15}Sn_{10}Li$ ) в среде электролита NaCl // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2022. № 1. С. 7–12.*
14. *Ходжаназаров Х.М., Ганиев И.Н., Ходжаев Ф.К. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БК( $PbSb_{15}Sn_{10}K$ ) с калием в среде электролита 3%-го NaCl // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2022. №1 (92). С. 86–92.*
15. *Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. Потенциодинамическое исследование свинцового баббита БТ ( $PbSb_{15}Sn_{10}$ ) с натрием, в среде электролита NaCl // Ползуновский вестник. 2022. № 1. С. 126–133.*

#### Информация об авторах

**Ганиев Изатулло Наврузович**, академик НАН Таджикистана, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт химии В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» (734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Айни, 299/2), [ganievizatullo48@gmail.com](mailto:ganievizatullo48@gmail.com).

**Азизова Дилафруз Киромиддиновна**, доктор философии, докторант, Физико-технический Институт им. С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана (734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Айни, 299/1).

**Окислов Шахром Шукурбоевич**, старший научный сотрудник, Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана» (734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Айни, 299/2).

**Ходжаназаров Хайрулло Махмудхонович**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт химии В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана (734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Айни, 299/2), khayrullo.khodzhanazarov@bk.ru.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

*Поступила 20 января 2025 г.; принята к публикации 27 февраля 2025 г.*

#### References

1. Usov, V.V. and Zaimovsky, A.S. (1957) *Conductor, rheostatic and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering*, Vol. II, Gosenergoizdat, Moscow. (in Russian).
2. Luts, A.R. and Suslina, A.A. (2013) *Aluminum and its alloys*, Samara. (in Russian).
3. Beletsky, V.M. and Krivov, G.A. (2005) *Aluminum alloys (Composition, properties, technology, application)*, Komitekh, Kiev. (in Russian).
4. Nilson, H. (Ed.) (1979) *Aluminum alloys: properties, processing, application*, Metallurgy, Moscow. (in Russian).
5. Alieva, S.G. (1984) *Industrial aluminum alloys*, Metallurgy, Moscow. (in Russian).
6. Vasiliev, E.B. and Lenskaya, E.V. (2021) Development Trends of the Cable Industry in Southeast Asia (AWCCA General Assembly Meeting 2020), *Cables and Wires*, no. 1, pp. 35–43. (in Russian).
7. Mondolfo, L.F. (1979) *Structure and Properties of Aluminum Alloys*, Metallurgy, Moscow. (in Russian).
8. Denisova, E.I., Kartashov, V.V. and Rychkov, V.N. (2018) *Applied Materials Science: Metals and Alloys*, Yekaterinburg. (in Russian).
9. Shemetev, G.F. (2012) *Aluminum Alloys: Compositions, Properties, Application*, St. Petersburg. (in Russian).
10. Ganiev, I.N., Okilov, Sh.Sh., Eshov, B.B., Mulloeva, N.M. and Dzhailev, Zh.Kh. (2022) Anodic behavior of lead-antimony alloy SSU3 with potassium in NaCl electrolyte medium, *Materials Science*, no. 12, pp. 33–38.
11. Ganiev, I.N., Okilov, Sh.Sh. and Mulloeva, N.M. (2023) Anodic behavior of lead-antimony alloy SSU3 with lithium in NaCl electrolyte medium, *Inorganic Materials*, vol. 59, no. 3, pp. 266–272.
12. Ganiev, I.N., Dzhailev, J.Kh., Ganieva, N.I., Khodzhanazarov, H.M., Kholov, E. Dzh. and Amonzoda, I.T. (2023) Anodic behavior of conductive aluminum alloy E-AlMgSi (“Aldrey”) with cadmium in NaCl solution, *Practice of Anticorrosive Protection*, vol. 28, no. 4, pp. 22–29.
13. Ganiev, I.N., Khodzhanazarov, H.M., Khodzhaev, F.K. and Yakubov, U.Sh. (2022) Effect of lithium additives on the corrosion-electrochemical behavior of lead babbitt BLi (PbSb15Sn10Li) in a NaCl electrolyte environment // *A.N. Tupolev Bulletin of Kazan State Technical University*, no. 1, pp. 7–12.
14. Khodzhanazarov, H.M., Ganiev, I.N. and Khodzhaev F.K. (2022) Potentiodynamic study of lead babbitt BK (PbSb15Sn10K) with potassium in a 3% NaCl electrolyte environment, *Bulletin of the Saratov State Technical University*, no. 1, pp. 86–92.
15. Ganiev, I.N., Khodzhanazarov, H.M. and Khodzhaev F.K. (2022) Potentiodynamic study of lead babbitt BT (PbSb15Sn10) with sodium, in a NaCl electrolyte environment, *Polzunov Bulletin*, no. 1, pp. 126–133.

### Information about the authors

**Izatullo Ganiev**, Academic of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Laboratory, V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan (299/2, Ayni str., Dushanbe, 734063, Republic of Tajikistan), ganieviz-atullo48@gmail.com.

**Dilafruz Azizova**, Doctor of Philosophy, Doctoral Candidate, S.U. Umarov Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Tajikistan (299/1, Ayni str., Dushanbe, 734063, Republic of Tajikistan).

**Shahrom Okilov**, Senior Researcher, V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan (299/2, Ayni str., Dushanbe, 734063, Republic of Tajikistan).

**Khayrullo Khodzhanazarov**, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, V.I. Nikitin Institute of Chemistry of the National Academy of Sciences of Tajikistan (299/2, Ayni str., Dushanbe, 734063, Republic of Tajikistan), khayrullo.khodzhanazarov@bk.ru.

### Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 20 January 2025; accepted 27 February 2025*

*Научное издание*

*Вестник Пермского университета. Серия «Химия» =*

*= Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*

*Том 15 (2025)*

*Выпуск 1*

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 31.03.2025. Выход в свет 02.04.2025  
Формат 60х84/8. Усл. печ. л. 6,51. Тираж 500 экз. Заказ 43



***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](https://www.ural-press.ru/catalog/97266/8650360/?sphrase_id=396138). Подписной индекс 41026





Фото: Полудницин Анатолий